

**ENTWICKLUNG VON PHENOL-HARNSTOFF-FORMALDEHYD KLEBSTOFFEN
UNTER VERWENDUNG HETEROGENER
KATALYSATOREN UND BEITRÄGE ZUR STRUKTURAUFKLÄRUNG**

Von der Fakultät für Lebenswissenschaften

der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina

zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades einer

Doktorin der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigte

D i s s e r t a t i o n

von Kerstin Schmidt

aus Ludwigslust

1. Referent:

Prof. Dr. Rainer Marutzky

2. Referent:

Prof. Dr. Henning Menzel

eingereicht am:

05.11. 2012

mündliche Prüfung (Disputation) am:

08.05. 2013

Druckjahr 2013

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Fakultät für Lebenswissenschaften, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

- Schmidt, K., *Simulation des Härteverlaufes von Aminoplastklebstoffen mit Hilfe der Thermischen Analyse (DSC)*. WKI-Kurzbericht 1/2002, Braunschweig, **2002**.
- Schmidt, K., *Strukturaufklärung von Klebstoffen mit moderner Polymeranalytik*. WKI-Kurzbericht 2/2002, Braunschweig, **2002**.
- Grunwald, D. und Schmidt, K.; „*Entwicklung von Phenol-Harnstoff-Formaldehydharze (PUF) durch Copolymerisation zur Erweiterung des Einsatzbereiches bei der Herstellung von Span- und Faserplatten*“ Abschlussbericht eines BMBF-Vorhabens Förderkennzeichen 0339830, Jülich **2002**.
- Grunwald, D. und Schmidt, K.; „*Entwicklung von PUF-Klebstoffen zur Erweiterung des Einsatzbereiches bei der Herstellung von Span- und Faserplatten*“; Tagungsband Statusseminar -Holz und Umwelt-; DGfH Göttingen **2002**.
- Schmidt, K., Grunwald, D. Pasch, H.; *Preparation of Phenol-Urea-Formaldehyde Copolymer Adhesives under Heterogeneous Catalysis*, Journal of Applied Polymer Science **2006**, 102, 2946-2952.

Patente:

WO 2004076514 (10.09. **2004**); DE 20061008792 (10.09. **2004**); EP 1597294 (23.11. **2005**); US 2006/0100412 (11.05. **2006**) „*Phenol/ Urea/ Melamine Formaldehyde Copolymers, Method For The Production Thereof And Use Of The Same*“; Schmidt, K.; Grunwald, D.; Miertzsch, H. /Fraunhofer Gesellschaft für Angewandte Forschung e.V.

Vorträge:

Schmidt, K. „Bakelite® und Holz/ Holzwerkstoffe“ Vortrag beim 4. Baekeland-Tag 20. Februar **2009**, Erkner

Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines BMBF-Forschungsvorhabens am Fraunhofer Institut für Holzforschung in Braunschweig unter Leitung von Prof. Dr. rer. nat. Rainer Marutzky in der Zeit von Januar 2000 bis Januar 2003 durchgeführt.

Ich danke der Fraunhofer Gesellschaft für die Möglichkeit, insbesondere dem Institut für Holzforschung (WKI) in Braunschweig, sich angewandten Forschungsthemen widmen zu können.

Herzlich danke ich meinem Mentor, Herrn Prof. Dr. rer. nat. R. Marutzky, für den großen Freiraum in der Gestaltung der Arbeit, für seine Geduld, für seine fachlich anregende Diskussionsbereitschaft und die Durchsicht des Manuskriptes.

Besonders danken möchte ich,

Herrn Prof. Dr. rer. nat. H. Menzel (TU BRAUNSCHWEIG) für die persönliche Wertschätzung, die zahlreichen wissenschaftlichen Anregungen und die Diskussionsbereitschaft, sowie die Übernahme des Koreferats;

Herrn Priv.-Doz. Dr. H. Pasch (DEUTSCHES KUNSTSTOFF-INSTITUT) für das Betreten von fachlichem Neuland und die Betreuung zu den MALDI-TOF-Untersuchungen, sowie die gute Zusammenarbeit bei den Veröffentlichungen,

Herrn Prof. Ludger Ernst (TU BRAUNSCHWEIG) für die Durchführung der NMR-Untersuchungen und seine immer gewährte Unterstützung,

Herrn Dr. Bernhard Benzler (METTLER TOLEDO) für die stete Diskussionsbereitschaft zur thermischen Analyse,

Herrn Heep (DYNEA, Erkner) für seine Offenheit zum Thema PUF-Klebstoffe und die Durchführung von analytischen Untersuchungen sowie Herrn Dr. Wolfgang Kantner (DYNEA, Krems) für die Diskussionsbereitschaft und die Herstellung von Holzwerkstoffen,

Herrn Jörg-Dietmar Sauer (FENOLIT D.D.) für die Durchsicht des Manuskriptes und der allzeit gewährten Treue und Ermutigung.

Herzlich danken möchte ich Dr. Dirk Grunwald (SWEDSPAN), meinem früheren Lebensgefährten und Kollegen am WKI für die gemeinsame Arbeit an diesem Forschungsprojekt, die allzeit gewährte Unterstützung mit Rat und Tat und regen Diskussionen auf dem Gebiet der Kondensationsharze.

Ebenfalls danke ich dem Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) und der Deutschen Gesellschaft für Holzforschung (DGfH) für die Förderung der Arbeit, allen Mitarbeitern des Fraunhofer Institutes für Holzforschung, insbesondere den Mitarbeitern in der Abteilung der Chemischen Technologie, den lieben Kollegen/innen in der Materialprüfung, in der Werkstatt und im Technikum und all denen, die während dieser Arbeit zu einem angenehmen Arbeitsklima beigetragen haben.

Abschließend möchte ich allen Freunden, Wegbegleitern und Kollegen danken, die während der langen Zeit der Fertigstellung der Dissertation persönlich, sowie fachlich und technisch hilfreich mir zur Seite standen. Danke für euer Dasein! Andrea, Erik, Frank, Dirk, Swantje, Kathrin Buchholz, Dennis Düerkop, Daniel Finke, Benjamin Funk, Frau Lamprecht, Helmuth Miertzsch, Frau Pichlmeier, Justin Richards, Thomas Schwarz, Kirsten Treude, Claudia Zimmermann, Melanie Torenz, Prof. Boggasch, Prof. Werner Gitt, Prof. Widdecke und vielen anderen.

Inhaltsverzeichnis

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	III
TABELLENVERZEICHNIS	VI
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	VII
1 EINLEITUNG	1
1.1 Holzwerkstoffe	2
1.2 Die Technologie des Klebens im Holzwerkstoffbereich	7
1.3 Entwicklung der synthetischen Klebstoffe im Holz- und Holzwerkstoffbereich	10
2 AUFGABENSTELLUNG	14
3 KLEBSTOFFSYSTEME IM HOLZWERKSTOFFBEREICH	16
3.1 Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF)	16
3.2 Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF)	19
3.3 Gemischte und modifizierte UF- und PF-Klebstoffsysteme	23
3.4 Die Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (PUF)	24
3.5 Polymeranalytische Methoden zur Beschreibung von Klebstoffen	27
3.5.1 Die Gelpermeationschromatographie	27
3.5.2 Die Kernresonanzspektroskopie	29
3.5.3 MALDI-TOF-Massenspektrometrie	30
3.5.4 Die Infrarotspektroskopie	32
3.5.5 Die Thermische Analyse	33
4 EXPERIMENTELLER TEIL	35
4.1 Materialien für die Synthese eines PUF-Klebstoffes	36
4.1.1 Eingesetzte Rohstoffe und Hilfsstoffe für die Synthesen	36
4.1.2 Industrielle hergestellte UF- und PF-Klebstoffe	40
4.2 Methoden zur Charakterisierung von Klebstoffen und Holzwerkstoffen	41
4.2.1 Charakteristische Kennwerte von Klebstoffen	41
4.2.2 Polymeranalytische Charakterisierungsmethoden	45
4.2.3 Bestimmung von Charakteristischen Kennwerten von Holzwerkstoffen	49
5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	53
5.1 Charakteristische Untersuchungen von Harnstoff- und Phenolklebstoffsystemen	54
5.2 Polymeranalytische Methoden zur Strukturaufklärung von Klebstoffen	60
5.2.1 Die Gelpermeationschromatographie	60
5.2.2 Die Kernresonanzspektroskopie	64
5.2.3 Die MALDI-TOF Massenspektroskopie	68
5.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie	75

5.2.5	Die Gelzeitbestimmung	80
5.2.6	Die Härtung im Rheometer	81
5.3	Versuche zur PUF-Synthese	82
5.4	Charakterisierung des Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Copolymers	114
5.5	Die Anwendung des entwickelten PUF-Klebstoffs zur Herstellung einer Spanplatte ...	117
ZUSAMMENFASSUNG		123
LITERATURVERZEICHNIS		127
ANHANG		134

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Expo-Dach auf der Weltausstellung 2000 in Hannover	2
Abb. 1.2:	Spanplatte.....	3
Abb. 1.3:	Mitteldichte Faserplatte (MDF).....	4
Abb. 1.4:	Oriented strand boards (OSB)	5
Abb. 1.5:	Tischlerplatte (Sperrholz)	5
Abb. 1.6:	Aufbau einer Verklebung	7
Abb. 1.7:	Einteilung der Klebstoffsysteme [1].....	9
Abb. 1.8:	Ägyptische Darstellung Verleimen mit Glutinleim [2]	10
Abb. 3.1:	Bildung von Mono-, Di- und Trimethylolharnstoff.....	17
Abb. 3.2:	Mechanismus der Ureidoalkylierung	18
Abb. 3.3:	Reaktionsmöglichkeiten von Nucleophilen	18
Abb. 3.4:	Netzwerkstruktur eines UF-Klebstoffes	19
Abb. 3.5:	Funktionalität von Phenol	20
Abb. 3.6:	Methylolierung am Phenolation.....	21
Abb. 3.7:	Kondensation zum Resol-Netzwerk	22
Abb. 3.8:	Funktionsprinzip der Gel Permeations Chromatographie (GPC)	28
Abb. 3.9:	Abhängigkeit des Elutionsvolumens eines Polymers von der Molmasse.....	28
Abb. 3.10:	Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers	31
Abb. 3.11:	Prinzip der matrixunterstützten Laserdesorption/ Ionisation	31
Abb. 3.12:	DSC-Kurve eines Epoxidharzes.....	34
Abb. 4.1:	Cannizarro-Reaktion des Formaldehyds unter alkalischen Bedingungen.....	36
Abb. 4.2:	Selbstreaktion einer Formaldehydlösung.....	36
Abb. 4.3:	Herstellung von Harnstoff.....	37
Abb. 4.4:	Herstellung von Bisphenol A.....	39
Abb. 4.5:	Reaktion von Acetylaceton mit Formaldehyd	43
Abb. 4.6:	Zuschnittplan von Probekörpern zur Bestimmung von Materialkennwerten	50
Abb. 4.7:	Zugmaschine zur Ermittlung der Kennwerte für Querkzugfestigkeiten	51
Abb. 5.1:	IR-Spektrum des UF-Klebstoffes Dynea A der Fa. Dynea (Krems/ Österreich)	55
Abb. 5.2:	GPC-Diagramm des UF-Klebstoffes Dynea A der Fa. Dynea (Krems/ Österreich)	56
Abb. 5.3:	IR-Spektrum des Phenolharzes Dynea I	57
Abb. 5.4:	GPC-Diagramm des Phenolharzes Dynea I	58
Abb. 5.5:	IR-Spektrum des modifizierten Phenolharzes mit Harnstoff Dynea K	59
Abb. 5.6:	GPC-Diagramm eines mit Harnstoff modifizierten Phenolharzes Dynea K	60
Abb. 5.7:	GPC-Diagramm eines UF-Klebstoffes.....	61

Abb. 5.8:	GPC-Diagramm eines PF-Klebstoffes.....	62
Abb. 5.9:	Phenol-Formaldehyd-Klebstoff mit Harnstoff modifiziert.....	62
Abb. 5.10:	PF- und UF-Klebstoffgemisch.....	63
Abb. 5.11:	PUF-Klebstoff	63
Abb. 5.12:	GPC-Diagramm eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates	64
Abb. 5.13:	Modellsubstanz eines PUF-Klebstoffes mit Methylenbrücken	65
Abb. 5.14:	¹³ C-DEPT-Spektrum eines PUF-Kondensates.....	65
Abb. 5.15:	Grundstrukturelemente eines PF-Klebstoffes	69
Abb. 5.16:	Grundstrukturelemente eines UF-Klebstoffes	70
Abb. 5.17:	Grundstrukturelemente eines PUF-Klebstoffes	70
Abb. 5.18:	MALDI-TOF-Spektrum eines Phenol-Formaldehyd-Klebstoffes.....	71
Abb. 5.19:	MALDI-TOF-Spektrum eines mit Harnstoff modifizierten PF-Klebstoffes	72
Abb. 5.20:	MALDI-TOF-Spektrum der Probe K	73
Abb. 5.21:	MALDI-TOF-Gesamtspektrum von PUF 16	74
Abb. 5.22:	MALDI-TOF-Spektrum PUF 16 (Ausschnitt, niedrige Molmassen)	74
Abb. 5.23:	MALDI-TOF-Spektrum PUF 16 (Ausschnitt, hohe Molmassen)	75
Abb. 5.24:	DSC-Diagramm eines UF-Klebstoffes	76
Abb. 5.25:	DSC-Diagramm eines PF-Klebstoffes.....	76
Abb. 5.26:	DSC-Diagramm eines PF+U-Klebstoffes	77
Abb. 5.27:	DSC-Diagramm eines PF+UF-Klebstoffes.....	78
Abb. 5.28:	DSC-Diagramm eines PUF-Klebstoffes	78
Abb. 5.29:	Verschiedene Härtingsverläufe von UF, PF-, und PUF-Klebstoffen	79
Abb. 5.30:	Härtingsverläufe von Klebstoffen.....	82
Abb. 5.31:	UV und RI Detektion der Phenol und der Harnstoff-Komponente mittels GPC	83
Abb. 5.32:	GPC Diagramm PUF 2 B (Probenahme nach 10 min, pH 11,5)	85
Abb. 5.33:	GPC Diagramm PUF 2 C (Probenahme nach 30 min, pH 11,2).....	85
Abb. 5.34:	GPC-Diagramm PUF 2 D (Probenahme nach 75 min, pH 11,2)	86
Abb. 5.35:	GPC-Diagramm PUF 2 E (Probenahme nach 105 min, pH 11,2)	86
Abb. 5.36:	GPC-Diagramm PUF 2 F (Probenahme nach 120 min, pH 11,2)	87
Abb. 5.37:	GPC-Diagramm PUF3-6 (Ende der Kondensation)	87
Abb. 5.38:	GPC-Diagramm PUF4-3 A feste Fraktion.....	88
Abb. 5.39:	GPC-Diagramm PUF 4-3 B flüssige Phase.....	89
Abb. 5.40:	GPC-Diagramm PUF 5E (Ende der Kondensation, obere Fraktion)	90
Abb. 5.41:	GPC-Diagramm PUF 5B (Ende Kondensation, untere Fraktion).....	91
Abb. 5.42:	GPC-Diagramm Phenolformaldehyd-Vorkondensat	92
Abb. 5.43:	GPC-Diagramm PUF-Kondensat (15 min Kondensation bei 90 °C).....	92
Abb. 5.44:	GPC-Diagramm PUF-Kondensat (Ende der Kondensation, 75 min bei 90 °C)	93

Abb. 5.45:	GPC-Diagramm PUF 6 (Ende der Kondensation, Obere Phase)	93
Abb. 5.46:	GPC-Diagramm PUF 6 (Ende der Kondensation, mittlere Phase)	94
Abb. 5.47:	GPC-Diagramm PUF 6 (Ende der Kondensation, untere Phase)	94
Abb. 5.48:	GPC-Diagramm des PF-Vorkondensates PUF 7B.....	95
Abb. 5.49:	GPC-Diagramm des UF-Vorkondensates PUF7A.....	96
Abb. 5.50:	GPC-Diagramm des PF-Vorkondensates PUF 8.....	96
Abb. 5.51:	PUF-Kondensat Kondensation nach 75 min	97
Abb. 5.52:	GPC-Diagramm des PF Vorkondensat PUF 10-1	98
Abb. 5.53:	GPC-Diagramm PF-Vorkondensat PUF 10-2 nach der Erwärmung	98
Abb. 5.54:	GPC-Diagramm des Gemisches von UF- und PF-Vorkondensat	99
Abb. 5.55:	GPC-Diagramm PUF 10-12 (Ende der Kondensation)	99
Abb. 5.56:	GPC-Diagramm PUF 10-12 (Ende der Kondensation, obere Phase)	100
Abb. 5.57:	GPC-Diagramm PUF 10-12 (Ende der Kondensation, untere Phase)	100
Abb. 5.58:	GPC-Diagramm von PUF 10-16 (pH-Wert 5, obere Fraktion).....	101
Abb. 5.59:	GPC-Diagramm von PUF 10-17 (pH 5, untere Fraktion)	101
Abb. 5.60:	GPC-Diagramm von PUF 10-18 (pH 8, obere Fraktion).....	102
Abb. 5.61:	GPC-Diagramm von PUF 10-19 (pH 8, untere Fraktion)	102
Abb. 5.62:	Verfahrenstechnische Versuchsanordnung zur PUF-Copolymerisation.....	104
Abb. 5.63:	GPC-Diagramm von PUF 15-2 nach heterogener Katalyse	106
Abb. 5.64:	GPC-Diagramm von PUF 15-3 nach heterogenen Katalyse.....	106
Abb. 5.65:	GPC-Diagramm von PUF 15-4 nach heterogenen Katalyse.....	107
Abb. 5.66:	GPC-Diagramm von PUF 15-5	107
Abb. 5.67:	GPC-Diagramm von PUF 15-5	108
Abb. 5.68:	GPC-Diagramm von PUF 15-7	108
Abb. 5.69:	GPC-Diagramm des PF-Vorkondensat PUF 16/1	109
Abb. 5.70:	GPC-Diagramm des PUF 16/4 nach 11 Tage Lagerung.....	110
Abb. 5.71:	^{13}C -NMR Spektrum von PUF 16	111
Abb. 5.72:	^{13}C -NMR Spektrum von PUF 16 (Ausschnitt)	112
Abb. 5.73:	Methylierungsreaktion von Phenol.....	114
Abb. 5.74:	Flasche mit PUF-Klebstoff	117
Abb. 5.75:	Herstellung einer Spanplatte mit PUF-Klebstoff im Technikum	118
Abb. 5.76:	Pressprotokoll zur Herstellung einer Spanplatte mit PUF-Klebstoff 15	119

Tabellenverzeichnis

Tab. 1.1:	Allgemeine Eigenschaften von UF- und PF-Klebstoffen	13
Tab. 4.1:	GPC-Kalibriersubstanzen für UF-Klebstoffe	46
Tab. 4.2:	GPC-Kalibriersubstanzen für PF-Klebstoffe und PF+U-Klebstoffe.....	47
Tab. 4.3:	GPC-Kalibriersubstanzen für PUF-Kondensate	48
Tab. 5.1:	¹³ C-NMR Daten für Strukturelemente von Harnstoff, Phenol, Formaldehyd.....	66
Tab. 5.2:	Gelzeitbestimmungen von Klebstoffen	80
Tab. 5.3:	Versuchsvarianten von PUF 10-12 für pH-Wert Untersuchungen	101
Tab. 5.4:	Quantitative ¹³ C-NMR Strukturelemente von PUF-Copolymeren in Mol-%	113
Tab. 5.5:	Eigenschaften einer Spanplatte mit PUF-15-Verklebung im WKI	120
Tab. 5.6:	Gehalt an freien Formaldehyd [%] von Klebstoffen	122

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

Kürzel	Bedeutung
CAS	C hemical A bstracts S ervice
CI	C hemische -I onisation
CP-MAS	C ross- P olarization M agic A ngle S pinning
DDL	D iacetyl d ihydro l utidin
dest.	d estiliert
DHB	D ihydroxy b enzoesäure
DIN	D eutsches I nstitut für N ormung
DMF	D imethyl f ormamid
DMU	D imethylol u rea
DMSO	D imethyl s ulfoxid
DSC	D ifferential S canning C alorimetry
EI	E lektronenstoß- I onisation
EN	E uropäische N orm
F	F ormaldehyd
Fa.	F irma
GPC	G el p ermeations c hromatographie
HPLC	H igh P erformance L iquid C hromatography
IR	I nfrarot
MALDI	M atrix A ssisted L aser D esorption/ I onisation
MDF	M edium D ensity F iberboard
MF	M elamin F ormaldehyd
MS	M assens p ektroskopie
MUPF	M elamin U rea P henol F ormaldehyd
NMR	N uclear M agnetic R esonance
NOE	N uclear O verhauser E ffect
OSB	O riented S trand B oard
P	P henol
PF	P henol F ormaldehyd
pH	p ondus H ydrogenii
PMDI	P olymeres D iphenylmethandiisocyanat
PMF	P henol M elamin F ormaldehyd

Kürzel	Bedeutung
ppm	P arts p er m illion
PUF	P henol U rea F ormaldehyd
RI	R efractive I ndex (Brechungsindex)
SEC	S ize E xclusion C hromatography
SI	S ystème I nternationale d'unités
THF	T etra h ydro f uran
TMA	T hermisch- m echanische A nalys
TOF	T ime O f F light
U	U rea (Harnstoff)
UF	U rea F ormaldehyd
UV	U ltraviolett

1 EINLEITUNG

Teile miteinander zu verbinden, ob vorübergehend oder dauerhaft, ist die Aufgabe von Klebstoffen. Das Prinzip des Klebens besitzt sowohl in der Natur als auch in der Entwicklung der Menschheit eine besondere Bedeutung.

In der Natur sind es zum Beispiel die Termiten, die mit ihrem Speichel, mit zerkautem Pflanzenmaterial sowie mit Erde und Holz einen Baustoff produzieren, um die bis zu 7m hohen gigantischen Termitenhügel zu formen. Im Tierreich sind bestimmte Muscheln und Krebsarten zu erwähnen, die sich mit Hilfe eines unter Wasser härtenden Proteinklebstoffes an Felsen oder Schiffsrümpfen festsetzen. Im Pflanzenreich ist es beispielsweise der Sonnentau, der Klebstofftröpfchen produziert, um Nahrung zu fangen [6].

Schriftstücke belegen, dass der Mensch seit mehr als 6000 Jahren das Kleben zum Verbinden von Werkstücken verwendet. Das Kleben wurde als ein einfaches und variables Fügeverfahren erkannt, zu dessen Fortschritt besonders die Hochkulturen der Mesopotamier, der Sumerer, der Ägypter, der Griechen und der Römer beigetragen haben. So wurden in der jüngeren Steinzeit Speer- und Harpunenspitzen mit Birkenharz verklebt. Etwa 5000 v. Chr. benutzten die Sumerer den natürlichen Asphalt, ein Gemisch aus Erdharzen und Mineralien, um damit ihre Häuser und Tempel zu festigen. Der erste, vom Menschen bewusst entwickelte Klebstoff, war ein Gelatineleim, fachgerecht ausgekocht aus Tierhäuten. Dieser wurde etwa 1500 vor Christus von den Ägyptern für die Furnierarbeiten an Holz verwendet. Die Ägypter waren es auch, die bereits mit Dextrin und Stärke arbeiteten. Diese Stoffe gewannen sie aus der Papyruspflanze. Sogar Kasein, das Eiweiß der Milch und Blutalbumin, ein Protein aus dem Blut sowie Gummi arabicum sind schon seit mehreren tausend Jahren bekannt [2] [7] [8].

Neben den Naturstoffen standen ab Beginn des 20. Jahrhunderts mit der Entwicklung der petrochemischen Industrie neue Rohstoffe zur Verfügung. Das Zeitalter der modernen synthetischen Klebstoffe begann, als BAEKELAND 1908 [9] ein Verfahren zur Phenol-Formaldehyd-Härtung zum Patent anmeldete. Das war der Zündfunke für die dann folgende rasche Entwicklung von Klebstoffsystemen. Im 20. Jahrhundert ist die Entwicklung der Harnstoff-Formaldehyd-Harze und die damit verbundene Leimharzproduktion ab 1929 der BASF AG aufzuführen. Weitere hervorzuhebende Ereignisse sind der Beginn der Melamin-Formaldehyd-Harzproduktion 1935, die Forschungsarbeiten über Polyurethane von O. BAYER 1937 und die Entwicklung der Epoxidharze ab 1946 durch DUPONT. Als 1960 die Produktion von Cyanacrylat-Klebstoffen im Bereich der Metall- und Kunststoffverbindungen aufgenommen wurde, gelang der Klebstoffindustrie ein weiterer entscheidender Durchbruch [1][6].

Das Kleben hat sich zu einem eigenen Fachgebiet entwickelt. Es stellt heute unter den bekannten Verbindungstechniken, wie dem Schweißen, Löten, Schrauben oder Clinchen, das flexibelste Verfahren zur Verbindung von unterschiedlichen Fügeteilen dar.

Vor Allem in der Holzwerkstoffherstellung und –verarbeitung sind Klebstoffe unverzichtbar. Sperrholz, Spanplatten, Furniere, ja sogar tragende Strukturen im Bauwesen sowie in Luft- und Wasserfahrzeugen wurden durch adhäsive Fügungstechniken mittels synthetischer Klebstoffe erst in der heute bekannten Qualität realisierbar. Dass die Holzbauweise heute fast jede Herausforderung annehmen kann, zeigt die Dachkonstruktion aus Holz auf der Expo im Jahr 2000. (Abb. 1.1) Diese besteht im Wesentlichen aus Brettschichtholz, d.h. mit einander verklebten Brettern, den sogenannten Leimholzbindern.



Abb. 1.1: Expo-Dach auf der Weltausstellung 2000 in Hannover (Foto: Andrea Bernasconi/LIGNUM)

Mit der stetigen Weiterentwicklung der Klebstoffe und der Verarbeitungsverfahren wird eine Möglichkeit eröffnet, die sich in der Zukunft verbesserter Fertigungstechnologien, wirtschaftlicher Prozessabläufe und der Entwicklung neuartiger Produkte zeigen wird.

1.1 Holzwerkstoffe

Holz ist ein natürlicher nachwachsender Rohstoff. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Werkstoffes Holz variieren nicht nur nach Baumart, sondern schwanken auch bei verschiedenen Standort- und Wachstumsbedingungen. Charakteristisch für das Material ist, neben morphologischen Besonderheiten, die wechselnde Festigkeit in Abhängigkeit von der Rohdichte und das Quellen und Schwinden bei feuchtigkeitsbedingten Änderungen. Um die Schwankungen der Eigenschaften des Holzes auszugleichen, kam es zur Entwicklung von Holzwerkstoffen. Holzwerkstoffe werden durch das Zerlegen des Holzes in Leisten, Furniere, Späne und Fasern und anschließendes Zusammenfügen dieser Holzteile unter Zugabe von synthetischen und natürlichen Klebstoffen hergestellt. Die Einteilung der Holzwerkstoffe erfolgt in Abhängigkeit vom Zerkleinerungsgrad und/oder ihrer Anwendung in Sperrholz, Spanplatten, Faserplatten und ganz spezielle Formteile [1] [7].

Nachfolgend wird kurz auf die wichtigsten Holzwerkstoffe eingegangen.

Die Spanplatte ist die bekannteste und mengenmäßig größte Materialgruppe unter den Holzwerkstoffen. Bei der Herstellung der Spanplatte werden die getrockneten Holzspäne mit Klebstoff beleimt und anschließend unter Druck und Wärmeeinwirkung bei 200 bis 250°C miteinander verpresst. In der Spanplattenherstellung finden vor allem die Aminoplastharze, daneben auch Phenoplastharze und PMDI (polymeres Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat) als Klebstoffsysteme ihre Anwendung.

Der Aufbau einer gefertigten Spanplatte ist meist dreischichtig. (Abb.1.2) Die grobe Mittelschicht gibt durch größere und längliche Späne der Platte Stabilität, während die feineren Späne in den Deckschichten für eine glattere und regelmässige Oberfläche sorgen. Moderne Spanplattentechnologie setzt zur Herstellung von Produkten mit guter Qualität immer einen bestimmten Anteil des feinkörnigen Sägemehls und zerspante Frischholzspäne in unterschiedlicher Länge für den stabilen, geschichteten Aufbau unterhalb der Deckschicht ein [10].



Abb. 1.2: Spanplatte

Die Spanplattenproduktion kann mit den folgenden Verfahrensschritten beschrieben werden. Der Holzplatz ist die Eingangspforte des Rohmaterials. Hier werden die verschiedenen Holzsortimente mit einer Eingangskontrolle erfasst und den entsprechenden Lagerorten zugewiesen. Die Mengenermittlung kann nach Volumen oder nach der Masse erfolgen. In der heutigen Zeit wird das verwendete Holz für die Holzwerkstoffe über das Trockengewicht ermittelt. Die Spanherstellung erfolgt zunächst über das Hacken des Holzes in sogenannte Hackschnitzel mit einem anschließenden Zerspanen und einer Nachzerkleinerung in den Mühlen. Die Zerspanung erfolgt direkt aus dem Stammholz bzw. aus Sägerestholz. Je nach gewünschter Spanform können unterschiedliche Zerspaner eingesetzt werden. Nach der Zerspanung erfolgt die Zwischenlagerung in Silos oder Bunkern. Durch Trocknung werden die Späne etwa auf eine Holzfeuchte von < 3% bei Einsatz von wasserbasierten Klebstoffen und für die PMDI Beleimung von 7% eingestellt. Dabei werden die Späne durch den Spänetrockner geblasen und mit Prozesswärme getrocknet. Nach dem Trocknen erfolgt eine Sortierung. Dabei werden die Späne durch Sieben und Windsichten in die Mittel- und Deckschichtfraktionen aufgetrennt. Kleinstfraktionen wie Holzstaub werden als Energieträger thermisch genutzt. Die Beleimung der Späne wird anschliessend durchgeführt. Die trockenen Späne werden mit synthetischen Klebstoffen beleimt. Geeignete Klebstoffarten sind: Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF), Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (MUF), Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF) und Isocyanat-Klebstoffe (PMDI). Der Beleimungsfaktor bewegt sich

bei den UF-Harzen zwischen 7 und 11 % auf atro Holz und bei PMDI zwischen 3-4% [11]. Weitere Ausführungen über die Klebstoffe finden sich im Abschnitt 1.3.

In diesem Arbeitsschritt erfolgt auch die Zugabe von Additiven (z.B. Härter, Harnstofflösung, Hydrophobierungsmittel). Der Aufbau der Spanplatte in Deckschicht und Mittelschicht wird in dem Arbeitsschritt der Schüttung lose vorgenommen. Entweder werden die Schichten durch ein vorgängiges Separieren in unterschiedlich grossen Spanmaterialien aufgebaut oder durch Trennung in die Fraktionsgrössen mittels Luftstrom während der Sichtung. Bei der Windsichtung erfolgt beim Ablegen der Späne eine Separierung aufgrund der unterschiedlichen Fallgeschwindigkeit der groben und feinen Fraktionen im Luftstrom. Bei der Wurfsichtung werden die Späne vorgängig durch Siebe mit unterschiedlichen Siebgrössen getrennt aufgeschichtet. Das Pressen ist dann der nachfolgende technologische Prozess. Nach einer kalten Vorpresse gelangt der „Spänekuchen“ in Takt- oder kontinuierlichen Pressen. In der Presse wird die Platte zunächst plastifiziert und anschließend erfolgt die Aushärtung des Klebstoffs. Der Kühlung der Platten wird in einem Sternwender vorgenommen. Eine exakte Dicke der ausgekühlten und formstabilen Spanplatten wird durch das Schleifen der Oberflächen erreicht [12].

Die mitteldichte Faserplatte werden im internationalen Sprachgebrauch „Medium Density Fireboard“ oder abgekürzt MDF genannt. (Abb. 1.3) In der Europäischen Norm EN 316 wird in Abhängigkeit von der Dichte zwischen HDF ($\geq 800 \text{ kg/m}^3$), Leicht-MDF ($\leq 650 \text{ kg/m}^3$) und Ultraleicht-MDF ($\leq 550 \text{ kg/m}^3$) unterschieden. Der bedeutendste Klebstoff in der Herstellung von MDF ist das UF-Harz. Der Beleimungsfaktor bewegt sich zwischen 8 und 15 % Festharz auf atro Faser. Die MDF hat eine homogenere und geschlossenerere Struktur als die anderen Holzwerkstoffe und lässt sich daher gut lackieren und profilieren. Sie findet vor allem im Frontbereich von Möbeln ihre Anwendung [13].



Abb. 1.3: Mitteldichte Faserplatte (MDF)

Die **Oriented Strand Boards (OSB-Platte)** ist in Europa ein relativ neues Produkt und gehört zur Gruppe der Spanplatten. (Abb. 1.4) Die OSB-Platten werden aus flächigen, langen Spänen, den sogenannten „strands“ hergestellt, die lagenweise orientierend angeordnet sind. Die Technik der Spanorientierung führt zu einem Werkstoff mit hohen Festigkeiten bei geringem Gewicht. Die OSB wurden als Konstruktionswerkstoff entwickelt und finden ihre Hauptanwendung im Baubereich. Als Klebstoff werden Phenol-Formaldehyd-Harze (PF), Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUF) und Phenolharz-verstärkte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUPF), sowie PMDI eingesetzt.

Sehr häufig wird das PMDI nur in der Mittelschicht mit 4 bis 5 % eingesetzt, während die Deckschichten mit MUF oder MUPF mit 9 bis 11 % verleimt werden [11].



Abb. 1.4: Oriented strand boards (OSB)

Unter **Sperrholz** sind Furniersperrhölzer, Furnierschichthölzer und Tischlerplatten zusammengefasst (Abb. 1.5). In der Regel werden dazu dünne Plättchen (Furniere) kreuzweise gelegt und mit einem Klebstoff unter Druck und hohen Temperaturen plattenförmig und fugenfrei verleimt. Sperrholz ist mengenmäßig weltweit an zweiter Stelle hinter den Spanplatten der bedeutendste Holzwerkstoff. Sperrhölzer mit ihren unterschiedlichen Grundtypen finden vor allem Anwendung im Bauwesen, im Möbel- und Instrumentenbau, im Schiffs- und Bootsbau, sowie im Modellbau und im Verpackungswesen. Für die Verleimung und Imprägnierung von Sperrhölzern werden Kondensationsharze auf Basis von Phenol und Resorcin, sowie Harnstoff und Melamin eingesetzt.



Abb. 1.5: Tischlerplatte (Sperrholz)

Holzwerkstoffe werden im Baubereich, im Innenausbau, in der Möbelindustrie, im Fahrzeugbau und im Transport- und Verpackungswesen vielfältig zu Endprodukten weiterverarbeitet. Spanplattenproduzenten und Verarbeiter kooperieren heute sehr eng miteinander oder sind sogar wirtschaftlich miteinander verflochten.

Dennoch stehen viele Verbraucher nach wie vor der Spanplatte skeptisch gegenüber. Das Image der minderwertigen Abfallplatte reicht bis zu den Anfängen der Spanplatte zurück, die zwischen 1940 und 1950 Industriereife erlangte. Das hochwertige Vollholz war damals Mangelware und es wurde nach einer Nutzung für Schwachholz und Holzreste gesucht.

Die modernen Spanplatten sind hingegen genormte, güteüberwachte Werkstoffe. Sie bestehen aus 85 bis 95 % aus Holz, welche mit einem Bindemittel unter Temperatureinwirkung zu einem Verbund gepresst wird.

Die Einteilung klassifiziert die Platten nach dem Verwendungszweck, womit die bisher übliche Einteilung nach der Verleimungsart gemäß DIN 68763 abgelöst wird. Die Holzwerkstoffe wurden aufgrund der verwendeten Klebstoffe in folgende Typenbezeichnungen eingeteilt:

- V 20: überwiegend Harnstoff-Formaldehyd-Harze (Aminoplaste)
- V 100: Phenol-, Melamin-, Formaldehyd-Harze, Isocyanate
- V 100 G: wie V 100, aber mit Fungizidzusatz

Neu gilt die Einteilung der Holzwerkstoff-Spanplatten nach EN 312:2003. Gegenüber der Ausgabe von 1996 werden Normen zusammengefasst, die Bezeichnung erweitert und die Anforderungen verändert. Durch die neue Einteilung der Platten nach dem Verwendungszweck können sieben Plattentypen unterschieden werden. P1 Platten sind zum Beispiel Platten, welche vorrangig für allgemeine Zwecke im Trockenbereich eingesetzt werden. Hochbelastbare Holzwerkstoffe, die in tragenden Bereichen ihre Anwendung finden, sind einmal P6-Platten für den Trockenbereich und P7-Platten für den Außenbereich [12].

Eine Einteilung von Spanplatten und anderen plattenförmigen Holzwerkstoffen in Emissionsklassen erfolgt nach ihrer Formaldehyd-Ausgleichskonzentration in einer Prüfkammer. Die Emissionsklassen geben Auskunft über die Höhe der Formaldehydausgasung und werden bei speziell festgelegten Parametern im Prüfkammervorgang (Temperatur 23 °C; rel. Luftfeuchte 45 %; Luftwechselzahl 1/ h; Raumbeladung 1 m²/ m³) nach DIN EN 717-1 ermittelt. Die Einteilung erfolgt nach DIN EN 13986 in zwei Klassen:

- Emissionsklasse E1 : Formaldehyd-Ausgleichskonzentration $\leq 0,1$ ppm
- Emissionsklasse E2 : Formaldehyd-Ausgleichskonzentration $> 0,1$ ppm

Holzwerkstoffe werden auch formaldehydfrei verleimt, d.h. es werden keine Bindemittel auf der Basis von Formaldehydharzen eingesetzt. Üblich ist dann die Verwendung von PMDI-Klebstoffen oder mineralischen Bindemitteln [14].

1.2 Die Technologie des Klebens im Holzwerkstoffbereich

Die Technologie des Klebens ist ein Fertigungsverfahren aus dem Bereich des stoffschlüssigen Fügens. Es werden mindestens zwei Fügeteile dauerhaft miteinander verbunden. Klebstoffe verbinden Fügeteile durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innerer Festigkeit (Kohäsion). Die Adhäsion beschreibt die Bindungskräfte zwischen der Oberfläche des Fügeteils und des Klebstoffes. Diese Oberflächenhaftungskräfte sind für die Festigkeit der Klebung im Zusammenspiel mit den inneren Kräften der Klebung entscheidend. Die Kohäsion wird durch die Kräfte beschrieben, die den Klebstoff innerlich zusammenhalten. Schematisch ist die Verklebung, wie die folgende Abbildung zeigt, aufgebaut. (Abb. 1.6) [15].

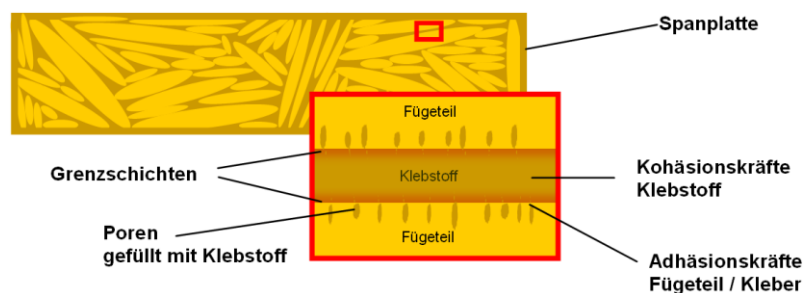


Abb. 1.6: Aufbau einer Verklebung

Bei einem Holzwerkstoff sind es Holzfasern oder –späne, die durch einen Klebstoff zu einer Platte geformt werden. Das Verkleben von Holz oder Holzteilen ist im allgemeinen Sprachgebrauch und in der Holz- und Holzwerkstoffindustrie unter dem Wort Verleimen bekannt. Für das Verleimen gelten die gleichen physikalischen und chemischen Gesetze wie für andere Verklebungen.

Die Natur der Bindungskräfte beruht auf den verschiedenen Arten der chemischen Bindung und auf den zwischenmolekularen Kräften infolge der Wechselwirkungen zwischen den Atomen und/oder Molekülen. Allgemeine physikalische und chemische Grundlagen zum Kleben sind bei HABENICHT [15] BROCKMANN u.a. [16] und speziell von Holz bei ZEPPENFELD und GRUNWALD [17], DUNKY und NIEMZ [10] und bei MITTAL und PIZZI [18] erläutert worden.

Die Adhäsion

Die Adhäsion (lat. adhaerere „anhaften“) eines Klebstoffes ist das Haftvermögen am Fügeteil. Eine allumfassende Adhäsionstheorie kann aufgrund der verschiedenen physikalischen und chemischen Kräfte nicht aufgestellt werden. Es werden mehrere Bindungsmechanismen diskutiert und die bisher aufgestellten Theorien leisten unterschiedlich starke Beiträge bei den verschiedenen Anwendungen. Die Theorie der mechanischen Adhäsion ist die älteste und wird in Verbindung mit Holz und ähnlich rauen Materialien verwendet. Durch die Hohlraumstruktur und die Anisotropie des Holzes kann der Klebstoff eindringen und es kommt dabei zu einer mechanischen Verankerung zwischen dem Klebstoff und dem Fügeteil. Mit weiteren Theorien, im Allgemeinen als spezifische Adhäsion bezeichnet, wurden chemische und physikalische Kräfte zwischen den Molekülen der Oberfläche des Fügeteils und des Klebstoffes beschrieben. DE BRUYNE beschreibt erstmals 1939 die Theorie durch Dipolkräfte, wo Moleküle mit unterschiedlichen Atomen ein permanentes elektrisches Dipolmoment bilden, welches sowohl richtend als auch anziehend auf die benachbarten Moleküle wirkt [19]. Es gibt weitere Theorien, die die Komplexität der Adhäsion zu

beschreiben versuchen, wie das Konzept der schwachen Grenzflächen, erstmals von BIKERMANN [20] entwickelt, welches zum Bindungsbruch durch Partikel führt und durch GOOD [21] und STEHR [22] erweitert wurde. Bei der Holzverklebung sind insbesondere die Theorie der mechanischen Adhäsion, die Diffusionstheorie und die spezifische Adhäsion zu nennen.

Bei der mechanischen Adhäsion dringt der flüssige Klebstoff in die makroskopischen und mikroskopischen Hohlräume der porösen Holzoberfläche ein. Nach dem Aushärten ist eine mechanische Verankerung zwischen dem Holzmaterial und dem Klebstoff gegeben. Eine allgemeingültige Anwendung dieser Theorie ist begrenzt, da auch bei glatten Oberflächen gute Verklebungen erreicht werden. Durch eine Veränderung der Oberflächen der Füge Teile, ist die mechanische Adhäsion immer in Abhängigkeit von chemischen und physikalischen Aktivitäten in der Grenzschicht zu betrachten [16].

In der Diffusionstheorie nach VOYUTSKY werden die Adhäsionskräfte durch die brownische Molekularbewegungen, also durch die gegenseitige Diffusion der Makromoleküle von Klebschicht und Füge teil beschrieben [23]. Nach dieser Theorie, auch Autoadhäsion genannt, wird die Stärke der Adhäsion durch die Anzahl der in beide Richtungen diffundierenden Moleküle und deren Eindringtiefe festgelegt. Die Klebstoffmoleküle spielen aufgrund ihrer Beweglichkeit die entscheidende Rolle im Diffusionsvorgang. Deshalb sind die Klebstoffe meist flüssig bzw. in einem Lösungsmittel gelöst, damit sie in das Material des Füge teils eindringen können. Für die Matrix Holz sind die Voraussetzungen für Adhäsion zum Beispiel durch die OH-Gruppen des Lignins und der Cellulose und durch die raue Oberfläche des Holzes gegeben [15].

Die spezifische Adhäsion ist heute die am meisten verbreitete und anerkannte Theorie für die Erklärung der Mechanismen in der Holzverklebung. SHARP und SCHONHORN haben 1963 mit Hilfe der Youngschen- und Dupreschen-Gleichung den Zusammenhang zwischen der Oberflächenenergie und der Ermittlung des Randwinkels beschrieben [24]. Die Nebenvale nzk räfte sind in erster Linie von den polaren Eigenschaften der Füge teile und des Klebstoffs abhängig. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen einer echten, mechanischen Verankerung und einer Vergrößerung der Oberfläche des Füge teils aufgrund von Unebenheiten. Diese Unebenheiten führen zu einer größeren Fläche zum Ausbilden von Kräften, auf denen die spezifische und die Autoadhäsion beruhen. In der Regel werden die Füge teile an der Oberfläche vorbehandelt. Die Viskosität des Klebstoffes und die Oberflächenenergie des Füge teils spielen eine bedeutsame Rolle im Benetzungsverhalten des Klebstoffes. Eine niedrige Viskosität benetzt die Oberfläche besser, dagegen verhindert eine hohe Viskosität das Eindringen des Klebstoffs in die raue Holzoberfläche. Die Oberflächenenergie des Füge teils, welche über die Randwinkel messung ermittelt wird, muss zur Erreichung einer guten Benetzbarkeit größer sein als die des Klebstoffes [25].

Die Kohäsion

Für die Stabilität der Verklebung von Holz, Fasern oder Spänen spielt auch die Kohäsion des Klebstoffsystems eine weitere entscheidende Rolle. Die Kohäsion oder auch „Innere Festigkeit“ beschreibt die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Atomen und Molekülen innerhalb des Klebstoff-Polymers. Die Stabilität der Bindungen ist abhängig von der Molmasse der Moleküle, dem Polymerisationsgrad, der chemischen Struktur des Klebstoffs, der Molekülanordnung und der Art und Menge der eingelagerten Bestandteile [16]. Je höher das Molekulargewicht, desto größer ist der Polymerisationsgrad und somit die Kohäsionskräfte. Durch die Bildung des Polymernetzwerkes

bei der Aushärtung wird die Beweglichkeit der Polymere gesenkt und das Molekül „innerlich“ stabiler.

Die Endfestigkeit von Klebstoffen wird durch verschiedene Abbindemechanismen erreicht. Dazu zählen die temperaturbedingte Erstarrung wie bei den Schmelzklebstoffen, der physikalischen Vorgang wie Trocknung und Verdunsten des Lösungsmittels oder die chemische Reaktion. Für synthetische Klebstoffe werden sowohl Homo- als auch Copolymere verwendet, wobei der Zeitpunkt der Polymerisation je nach Abbindemechanismus unterschiedlich ist. Reaktionsklebstoffe polymerisieren während des Abbindens, während es bei den Anderen während der Herstellung geschieht. Die Gruppen, die für die Polymerisation von Klebstoffen genutzt werden, sind die Hydroxy-, Amino-, Carboxyl-, Carbonyl-, Cyan-, Vinyl-, Allyl-, Isocyanat- und die Epoxid-Gruppen. Die entstehenden Bindungen erfüllen die Anforderungen an Adhäsion und Kohäsion. Ein Polymer, das aus nur einem Monomer hergestellt wird (Homopolymer), zeigt ganz spezifische Eigenschaften. Durch die Bildung von Copolymeren aus unterschiedlichen Monomeren ist die Möglichkeit gegeben, gezielt die für den Anwendungsbereich gewünschte Eigenschaften oder Verhalten der Polymere zu erhalten [26].

Der Begriff Klebstoff ist im Allgemeinen ein Oberbegriff und kann je nach physikalischen, chemischen oder anwendungstechnischen Gesichtspunkten definiert werden. Eine Systematik der Klebstoffe für den Holz- und Holzwerkstoffbereich zeigt die folgende Abbildung (Abb. 1.7) [1].

Natürliche Klebstoffe	Synthetische Klebstoffe
Eiweißbasis	Herstellung durch Polymerisation
Glutinleime Kaseinleime	Polyvinylacetat Polyolefine
Kohlenhydratbasis	Herstellung durch Polykondensation
Stärke, z.T. modifiziert Cellulose, z.T. modifiziert	Harnstoffharze Melaminharze Melamin-Harnstoffharze Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehydharze Phenolharze Resorcinharze
Naturkautschuk Naturharze, Wachse Öle und Derivate Tannine	Herstellung durch Polyaddition
	Epoxidharze Polyurethane

Abb. 1.7: Einteilung der Klebstoffsysteme [1]

1.3 Entwicklung der synthetischen Klebstoffe im Holz- und Holzwerkstoffbereich

Bis zu Beginn des 20. Jahrhunderts beruhte die Technik der Holzverklebung ausschließlich auf natürlichen Klebstoffen und auf rein handwerklichen Erfahrungen, die von Generation zu Generation weitergegeben wurden. Als Beispiel kann der natürlich gewonnene Caseinleim aufgeführt werden, welcher zum Fügen von Traggerüsten für Luftschiffe zwischen 1908 und 1919 verwendet wurde. [6]. Dieser Leim war nach den Aufzeichnungen des Mönchs Theophilus vermutlich schon im Jahre 1300 v. Chr. den Israeliten bekannt und wurde nach Berichten für das Furnieren von Massivholz mit Birkenrinde eingesetzt [2].

Mit dem Beginn des industriellen Zeitalters begann auch die Herstellung und Verarbeitung von Klebstoffen in größeren Mengen. Im 18. Jahrhundert begann in Frankreich die industrielle Herstellung von Glutinleimen. Die verbindlichen Vorschriften zur Herstellung von Glutinleime sind in den „Lieferbedingungen für Haut-, Leder-, Knochen- und Mischleim“ von 1928 aufgeführt [17] [27]. Aus der Rekonstruktion einer ägyptischen Darstellung, ist zu sehen, dass Glutinleim schon im alten Ägypten verwendet wurde.

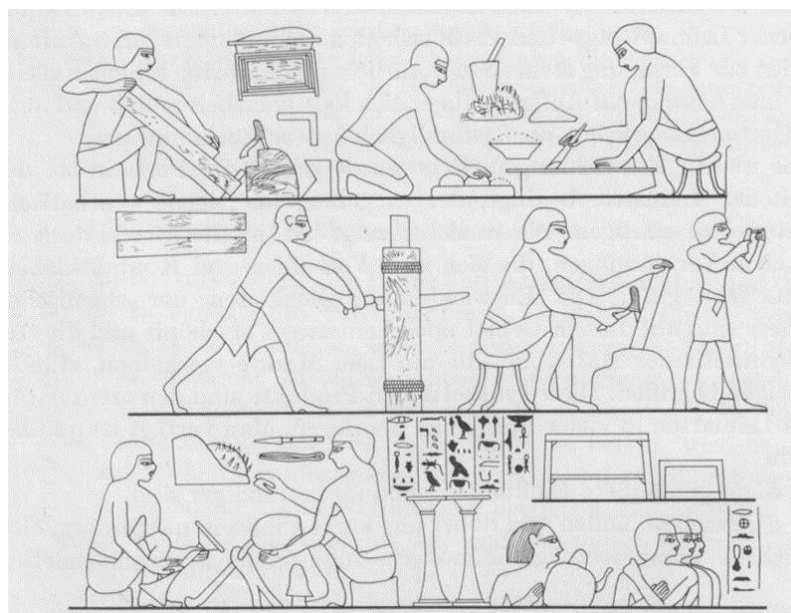


Abb. 1.8: Ägyptische Darstellung Verleimen mit Glutinleim [2]

Die Verarbeitung von Holzklebstoffen erfolgte bis Anfang des 20. Jahrhunderts ohne wissenschaftlichen Hintergrund. Die Grundlagen einer wissenschaftlichen Klebstoff-Technologie entstanden bereits in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, als Physiker und Chemiker sich für das Phänomen der Adhäsion zu interessieren begannen. Seither ist viel zum besseren Verständnis der Klebvorgänge geleistet worden [15].

Die Entwicklung von synthetischen Klebstoffen ist eng mit der Geschichte der Kunststoffe und der Chemie der Polymere verknüpft. Hochmolekulare Stoffe besitzen zum Teil klebende Eigenschaften. Der Herstellung dieser Makromoleküle liegen Polykondensation- Polymerisation- und Polyadditionsprozesse zugrunde, die ebenso die Reaktionsprozesse der synthetischen Holzklebstoffe darstellen [28]. Die Einführung der synthetischen Klebstoffe ermöglichte die Anwendung in Technologien, die einen hohen Anspruch an Festigkeiten von Materialverbindungen erfordern.

Eingeläutet wurde dieses Zeitalter durch das Patent von BAEKELAND zu säurehärtenden Phenolharzen im Jahre 1909 [9]. Die erste industrielle Nutzung auf Basis eines alkalisch härtenden Phenol-Formaldehydharzes stellt der Tegofilm FZ von GOLDSCHMIDT [29] dar, welcher seit 1930 zur Verklebung von Lagenholz verwendet wurde. Die wasserbeständige Verbindung von Holz fand ihre Anwendung u.a. in tragfähigen Komponenten im Flugzeugbau. Flüssige, alkalische Phenolharze setzten sich in immer weiteren Anwendungen in technologischen Gebieten durch und sind bis heute auf dem Markt. Säurehärtende Phenolharze haben heute wegen der nicht mit Sicherheit auszuschließenden Gefahr der Säureschädigung des Holzes nur eine geringe Bedeutung [17].

Die den Phenol-Formaldehyd-Klebstoffen ähnlichen Resorcin-Leime zeigen eine hohe Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit. Im Jahre 1943 wurden Resorcin-Formaldehyd-Harze erstmals für Holzverklebungen im Flugzeug- und im Schiffbau eingesetzt [15].

JOHN beschreibt in seinem Patent aus dem Jahre 1919 die Herstellung von Kondensationsprodukten aus Harnstoff und Formaldehyd [30]. Diese Erfindung wird als Geburtsstunde der Aminoplastharze angesehen. Ein Jahrzehnt später wurde durch eine patentierte Erfindung von K. VIERLING, M. SCHMIHING, und H. KLINGENBERG (1929) das erste säurehärtende Harnstoffformaldehydharz (UF) erhältlich [31]. UF-Leime werden auch als Kauritleime bezeichnet. Diese Klebstoffe, welche auch noch heute noch zu den Wichtigsten zur Herstellung von Holzprodukten zählen, werden vorwiegend bei der Herstellung von Spanplatten, MDF, Sperrholz, Furnierverklebungen und für Anwendungen im Innenbereich eingesetzt.

Zu Beginn des Zweiten Weltkriegs fanden erstmalig Melamin-Harnstoff-Formaldehydharze Verwendung, welche auf den Erfindungen der in den Patentschriften der *I.G. Farben* [32], der *Fa. Ciba AG* [33] sowie der *Fa. Henkel & Cie GmbH* [34] basierten. Die Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe zeichnen sich durch eine sehr gute Beständigkeit gegenüber Feuchtigkeit und Witterung aus und fanden daher ihren Anwendungsbereich im Holzleimbau [16].

Etwa ebenso alt wie die Harnstoffharze sind die im Polymerisationsverfahren 1928 erstmals hergestellten thermoplastischen Polyvinylacetat-Leime, die als Weiß-oder Tischlerleime bekannt sind. Grundlagen lieferten die Arbeiten von KLATTE und BOLLET zum Patent aus dem Jahre 1917 [35]. Polyvinylacetate werden vorwiegend als Dispersionsklebstoffe genutzt. Ihre Anwendungsgebiete in der Holzverarbeitung sind auch heute vielfältig und finden sich bei der Möbelproduktion, der Herstellung von Fenstern und Türen sowie bei der Verlegung von Laminat und Parkettfußböden [36].

Klebstoffe auf Basis ungesättigter Polyester sind erstmals von C. ELLIS 1936 in US-amerikanischen Patenten erwähnt. Trotz der vielseitig einstellbaren Eigenschaften der Polyesterklebstoffe haben sie im Holzbereich keine große Bedeutung erlangen können. In größerem Umfang erfolgt der Einsatz von gesättigten Polyestern und Copolyestern als Schmelzklebstoff. Hier existieren sowohl thermoplastische Klebstoffe, als auch reaktive Schmelzkleber auf Copolyesterbasis. Weitere relevante Basispolymere für die Herstellung thermoplastischer und reaktiver Schmelzklebstoffe sind Etylen-Vinyl-Acetate, Polyolefine, Polyamide und Polyurethane. Diese werden in der Holzverarbeitung und Möbelindustrie zur Kantenverklebung verwendet [37].

Die Verwendung von Polyurethanklebstoffen, die auf eine Erfindung von O. BAYER aus dem Jahr 1937 zurückgehen, sind besonders in den 40er Jahren beispielsweise für Holzverklebungen im Flugzeugbau zu finden. Seit ihrer bauaufsichtlichen Zulassung im Jahr 1973 werden sie auch in

steigendem Umfang für die Herstellung von Holzwerkstoffen und für Verbundelemente mit Trägermaterialien aus Holz genutzt [17].

Die im Bereich der Holzwerkstoffe weniger relevanten Epoxidharze gehen auf ein Patent von P. CASTAN [38] aus dem Jahr 1938 zurück. Zur Verklebung von Holz werden Epoxidharzklebstoffe bisher nur in speziellen Fällen zur Rissanierung in Brettschichtholz eingesetzt.

Die synthetischen Klebstoffe sind im Laufe der Zeit durch Modifikation und Kombination wie Melamin-Harnstoff-Phenol-Harze (MUPF) und Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUF) an die Aufgabengebiete (z. B. Holz- oder Metallverklebung) angepasst worden. Die Entwicklung neuer synthetischer Klebstoffe verlief dabei meist parallel zur Entwicklung der entsprechenden Kunststoffe.

Die heute mengenmäßig bedeutsamen Klebstoffe für den Holz- und Holzwerkstoffbereich sind die Kondensationsharze auf Basis von Formaldehyd (Marktanteil > 95%) und das reaktive polymere Diphenylmethandiisocyanat (PMDI, Marktanteil < 5%) [7] [39]. PMDI-Klebstoffe werden als wässrige Emulsion besonders bei formaldehydfreien und feuchtigkeitsbeständigen Holzwerkstoffen angewendet und in dieser Arbeit nicht näher betrachtet. Auch Klebstoffe auf Basis natürlicher Rohstoffe wurden entwickelt, fanden aber keinen Einsatz im kommerziellen Bereich.

Formaldehyd-Kondensationsharze

Kondensationsharze auf Basis von Formaldehyd entstehen durch die Reaktion von Formaldehyd mit Verbindungen wie Harnstoff, Phenol, Melamin oder Recorsin sowie Kombinationen dieser Verbindungen. In der Verarbeitungsform bestehen diese aus linearen oder verzweigten oligomeren bzw. polymeren Molekülen und liegen in wässriger Lösung bzw. als Dispersion vor. Das Merkmal des duroplastischen Aushärteverhaltens ist allen Kondensationsharzen gemeinsam. Dabei gehen sie in unlösliche und unschmelzbare dreidimensionale Netzwerke über. Mit modernen Analyseverfahren lassen sich die Kondensationsharze chemisch und physikalisch in ihren Eigenschaften beschreiben. Für detaillierte Information wird auf weiterführende Literatur verwiesen [7] [15] [17] [40] [41]. Die Formaldehyd-Kondensationsharze können in die Aminoplastharze und in Phenoplastharze eingeteilt werden. Unter dem Begriff Aminoplastharze versteht man ganz allgemein die Polykondensationsprodukte von Carbonylverbindungen mit NH- gruppenthaltigen Verbindungen. Zu der Gruppe der Aminoplastharze gehören die Harnstoffharze (UF), die Melaminformaldehydharze (MF) und die Mischkondensationsprodukte Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUF). Die mit einer geringen Menge Phenol verstärkten Melamin-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (MUPF) bilden eine sogenannte „Brücke“ zwischen dem Aminoplast- und Phenoplast-Harzen.

Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF) sind die wichtigsten Klebstoffsysteme im Holzwerkstoffbereich. Sie zeichnen sich besonders wegen ihres schnellen Härtens, der hohen Bindefestigkeit im Trockenen, der relativ guten und farblosen Klebfugen sowie ihrer Verträglichkeit mit Füll- und Streckmitteln aus. Die Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe können als kalt-, warm- oder heißhärtende Klebstoffe eingesetzt werden. UF-Klebstoffe härten in Gegenwart von Säuren. Die erforderliche Säuremenge (Härter) ist vom pH-Wert des UF-Klebstoffes und seiner gegebenen Reaktivität abhängig. Hohe Feuchten und Temperaturen oberhalb 40 °C hydrolysieren den UF-Klebstoff und damit die Klebfuge im Holz. Die Hydrolyse verläuft bei einem pH-Wert unter 7 und wird durch saure Anteile im Holz und im Härter beschleunigt. Beim Härten der UF-Klebstoffe wird der Formaldehyd wieder freigesetzt. Dieses Formaldehyd wird beim Lagern und der Verwendung

der Holzwerkstoffe allmählich wieder an die Atmosphäre abgegeben [42] [43]. Der Beleimungsfaktor bewegt sich bei den UF-Harzen zwischen 7 und 11 % auf atro Holz gegenüber bei PMDI zwischen 3-4 % [11].

Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF) gehören zu der Gruppe der Phenolplastharze und sind nach den UF- und den MUF-Klebstoffen anteilmäßig die wichtigsten Polykondensationsklebstoffe in der holzverarbeitenden Industrie. Sie besitzen auf Grund ihrer hohen Anpassungsfähigkeit ein sehr breites Anwendungsspektrum. Sie haben hohe Trocken- und Nassbindefestigkeiten und eine sehr hohe Adhäsion zu Holz. Sie können als kalt- und heißhärtende Klebstoffe, Imprägnierharze, Lösungsmittelklebstoffe und als Fällungshilfsmittel für die Faserplattenherstellung (Nassverfahren) eingesetzt werden. Haupteinsatzgebiete in der Holzindustrie sind die Herstellung von feuchtebeständigen Span- und Faserplatten, Sperrholz, Preßschichtholz, Lagenhölzer, Brettschichtholz, Schalungsplatten und für die Erzeugung von Wafer- und Strandboards (OSB).

Zur Beschleunigung der Härtung wird dem Resol Alkali zugesetzt. Heute werden alkaliarme PF-Klebstoffe (≤ 10 % Natrium- oder Kaliumhydroxid) für die Herstellung von Holzwerkstoffen verwendet. Höhere Alkaligehalte bewirken eine verstärkte Quellung des Holzwerkstoffes und erschweren die nachträgliche Beschichtbarkeit z.B. mit säurehärtenden MF-Imprägnierharzen.

Die nachträgliche Abspaltung von Formaldehyd aus mit PF-Klebstoffen hergestellten Holzwerkstoffen ist deutlich geringer als bei Verwendung von UF-Klebstoffen. Der Perforatorwert von Holzwerkstoffen mit PF-Klebstoffen liegt meist deutlich unter 6 mg Formaldehyd pro 100 g Plattenwerkstoff. Eine allgemeine Übersicht der Eigenschaften von Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffen und Phenol-Formaldehyd-Klebstoffen zeigt die Tabelle Tab. 1.1 [44] [45] Der derzeitige Marktanteil, vor allem von PF-Klebstoffen, ist bei der Betrachtung unberücksichtigt zu lassen, da es hier nur rein um die Eigenschaften der Klebstoffsysteme geht.

Tab. 1.1: Allgemeine Eigenschaften von UF- und PF-Klebstoffen

Eigenschaften	UF-Klebstoff	PF-Klebstoff
Farbe	hell	dunkel
Reaktivität	schnell	langsam
Hydrolysestabilität	nein	ja
HCHO-Emission	höher als bei PF	niedriger als bei UF
Ungefährer Marktpreis	340 €/t (Quelle: Swedspan International 4/2012)	550 €/t (Quelle: Fenolit d.d.4/2012)
Anwendung (Holzbereich)	Spanplatte, Mitteldichte Faserplatte, Innenbereich	Spanplatte, Mitteldichte Faserplatte, Oriented Strand Board Außenbereich

2 AUFGABENSTELLUNG

Im Holzwerkstoffbereich finden die Aminoplaste und die Phenoplaste neben PMDI als die wichtigsten Klebstoffklassen ihre Anwendung. Seit über 70 Jahren haben sich beide Klebstoffsysteme unabhängig voneinander entwickelt. Die auf Basis von Harnstoff-Formaldehyd im Bereich der Verleimung von Holz/ Holzwerkstoffen in weiten Bereichen eingesetzte Aminoplastklebstoffe zeichnen sich durch einen geringeren Marktpreis und schnelles Abbindeverhalten aus. Dem gegenüber ist die fehlende Hydrolysestabilität und damit das Emissionsverhalten in Bezug auf Formaldehyd ein wesentlicher Nachteil dieses Klebstoffsystems. Phenol-Formaldehyd-Klebstoffen sind in ihrem Abbindeverhalten deutlich langsamer gegenüber den Harnstoff-Formaldehyd-Systemen. Eine Kombination beider Systeme könnte die Vorteile der beiden unterschiedlichen Klebstoffsysteme miteinander verbinden.

Neben dem Mischen und Modifizierung von Klebstoffsystemen ist ein weiterer Weg die Entwicklung von neuartigen Polymeren. Die Cokondensation von Harnstoff (U), Phenol (P) und Formaldehyd (F) zu einem Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Polymer (PUF) lässt neue Eigenschaften und damit weitere Anwendungsgebiete zu. Eine Copolymerisation wurde nach Literatur- und Patentlage nicht oder nur ansatzweise vorangetrieben. Eine neuartige Synthesekombination der Monomere Phenol, Harnstoff und Formaldehyd führt zu einem neuen Pheno-Aminoplast-Klebstoffsystem. Diese wissenschaftliche Herausforderung ist Gegenstand dieser Arbeit.

Erste Ansätze dazu sind bereits in der Literatur zu finden. Dabei kam es zu folgender Fragestellungen:

- Ist eine Copolymerisation zwischen Phenol, Harnstoff und Formaldehyd möglich?
- Kann die chemische Struktur des Polymers vollständig mit den heutigen, polymeranalytischen Nachweismethoden aufgeklärt werden?
- Welche Eigenschaften hat dieses neuartige Klebstoffsystem?
- Ist eine Anwendung im Holzwerkstoffbereich möglich?
- Wie grenzen sich die Eigenschaften der Holzwerkstoffe bei einer Beileimung mit dem neuartigen Polymer gegenüber den bekannten Klebstoffen ab?

Als Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Syntheseweges für eine Cokondensation von Phenol, Harnstoff und Formaldehyd. Dabei werden die Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen des Copolymers Phenol-Harnstoff-Formaldehyd mit polymeranalytischen und chemisch-physikalischen Verfahren beschrieben. In einem ersten, orientierenden Anwendungsversuch wird das Copolymer als Klebstoff zur Herstellung einer Spanplatte eingesetzt. Die Eigenschaften des Holzwerkstoffes werden bestimmt.

Für die Entwicklung eines PUF-Polymers sind folgende Entwicklungsschritte definiert worden.

Entwicklung und Anwendung von analytischen Methoden für Klebstoffe

Zur Strukturaufklärung und zur Charakterisierung der Klebstoffe (UF, PF, PF+U, PUF), der Monomere und der Zwischenverbindungen werden die Gelpermeationschromatografie, die ^{13}C -NMR-Spektroskopie, die MALDI-TOF-Spektrometrie und die Differential Scanning Calorimetry (DSC) eingesetzt. Bestehende Methoden werden in der Arbeit weiterentwickelt und beschrieben. Zur Validierung werden selbst synthetisierte und industriell hergestellte Klebstoffsysteme verwendet.

Synthese von UF-, PF- und PUF-Klebstoffen

Vorerst wird das Reaktionsverhalten der Monomere Phenol, Harnstoff und Formaldehyd unter verschiedenen Synthesebedingungen (pH-Wert, Molverhältnis, Temperatur) in der Synthese von UF- und PF-Klebstoffen beobachtet und analysiert. Die gewonnenen Erkenntnisse und Informationen werden direkt auf die eigentliche PUF-Synthese übertragen. Die Synthese des Copolymers aus Phenol, Harnstoff und Formaldehyd mit geringen freien Anteilen ($\leq 5\%$) von Harnstoff und Phenol wird mit Hilfe der modernen Polymeranalytik und klassischen chemisch-analytischen Methoden entwickelt. Die Versuche zur Synthese werden im Labormaßstab durchgeführt.

Herstellung von PUF-Klebstoffen im Technikumsmaßstab, Applikation und polymeranalytische Charakterisierung

Die Verfahrenstechnik des im Labormaßstab entwickelten Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Copolymers wird auf einen halbtechnischen Ansatz übertragen. Der PUF-Klebstoff wird mit Methoden der Polymeranalytik charakterisiert. Es werden die Daten im Vergleich mit dem auf dem Markt üblichen UF-, PF- und harnstoffmodifizierten PF-Systemen erfasst. Die Erprobung des entwickelten PUF-Klebstoffsystems erfolgt durch Herstellung von Spanplatten im Technikumsmaßstab. Hierbei wird das noch nicht für technische Anwendungen optimierte Klebstoffsystem ohne Variationen von Klebstoffmenge und technologischen Parametern im Spanplattenprozess geprüft. Die mechanischen Eigenschaften der Spanplatten werden orientierend ermittelt.

3 KLEBSTOFFSYSTEME IM HOLZWERKSTOFFBEREICH

Klebstoffe finden zum Fügen/Verbinden von Holzteilen, wie Massivholz, Furnieren, Spänen und Fasern im Holz- und Holzwerkstoffbereich ihre Einsatzmöglichkeiten. In diesem Abschnitte werden die synthetischen Kondensationsklebstoffe auf der Basis von Formaldehyd, Harnstoff und Phenol betrachtet. Dabei werden die Harnstoff und Phenolformaldehyd in ihrer Bedeutung, ihrer geschichtlichen Entwicklung, mit ihren Eigenschaften und den Syntheseschritten zur Herstellung beschrieben. Im Weiteren wird auf die Mischungen dieser beiden Systeme eingegangen. Abgeschlossen wird das Kapitel mit einer Literaturübersicht zum Thema Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (PUF).

3.1 Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF)

Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF) zählen zu den wichtigsten Vertretern der Aminoplaste. Die UF-Klebstoffe werden den Reaktionsklebstoffen zugeordnet. Die dreidimensionale Vernetzung zu höhermolekularen Polymeren erfolgt erst beim Verarbeiten durch das Einwirken von Säuren und/oder Wärme.

Die ersten Umsetzungsprodukte von Harnstoff und Formaldehyd gehen auf Arbeiten von TOLLENS im Jahre 1884 und C. GOLDSCHMIDT im Jahre 1887 zurück. 40 Jahre später gelang F. POLLAK und K. RIPPER die Herstellung einer farblosen, transparenten Pressmasse, die aufgrund ihrer Wasserunbeständigkeit kaum Anwendungen fand. Das erste, kommerzielle UF-Produkt wurde 1924 von E.C. ROSSITER zum Patent angemeldet [43].

Seitdem hat die Entwicklung von UF-Produkten zu einer Vielzahl von Anwendungen geführt. Vorrangig werden diese als Klebstoffe bei Holzwerkstoffen, als Tränkharze für Papierbahnen, als Lackharze, als Pressmassen, als Schaumstoffe und als Hilfsmittel für die Textil-, Papier- und Lederindustrie eingesetzt [46] [47].

Der relativ niedrige Preis und die gute Verfügbarkeit des Grundstoffes Harnstoff auf dem Weltmarkt mit ca. 415 US \$/t (Quelle: ICIS 5/2012) haben zu einer breiten Anwendung dieses Produktes beigetragen. Ein UF-Klebstoffsystem mit einem Feststoffgehalt zwischen 60-65 % hat einen Marktpreis von ca. 340 US \$/t (Quelle: swedspan international 4/2012).

Die farblose Klebfuge dieses Klebstoffsystems ist für die Möbelindustrie eine vorteilhafte Eigenschaft. Die relativ hohe Reaktivität im Vergleich zu anderen Klebstoffsystemen ist ein weiterer Vorteil, der den Einsatz in der Holzwerkstoffherstellung ermöglicht.

Die Qualität von Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffen wird durch eine Reihe von Parametern bei der Herstellung beeinflusst. Die wichtigsten Parameter sind: das Molverhältnis und die Qualität der Rohstoffe, das Temperatur-Zeit-Profil, das pH-Wert-Zeit-Profil, die Reaktionsdauer, die Art und Konzentration des Katalysators sowie die Reaktionsführung [48].

Die Herstellung eines UF-Klebstoffes basiert auf einem dreistufigen Verfahren [46]. Das Syntheseverfahren beginnt mit der Methylierung von Harnstoff, geht über die Kondensationsreaktion zum Polymer und endet mit einer Nachkondensation durch weitere Zugabe von Harnstoff [48].

Dieses einfache Prinzip ist in den letzten Jahren bei vielen Produzenten in ein wesentlich komplexeres Multi-Stufen-Verfahren geändert worden [40]. So kann sowohl in der Kondensationsstufe (Stufe 2) und in der Stufe mit der Endzugabe von Harnstoff (Stufe 3), in kleineren Mengen gestaffelt, die Komponente Harnstoff zugegeben werden.

1. Stufe: Methylierung von Harnstoff

Bei der schwach alkalischen Methylierungsreaktion kommt es zur nukleophilen Addition von bis zu drei Molekülen Formaldehyd an ein Molekül Harnstoff. Unter technischen Bedingungen wird mit einem Startmolverhältnis (U:F) von 1:1,8 bis 1:2,2 gearbeitet. Die drei Hauptprodukte dieser Reaktion sind Mono-, Di- und Trimethylolharnstoff (Abb. 3.1). Jede dieser Teilreaktionen hat sowohl für die Hin- als auch für die Rückreaktion eine eigene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante [49]. Die Umkehrbarkeit dieser Reaktionen ist für nachträgliche Formaldehydemissionen aus Holzwerkstoffen verantwortlich [50] [45].

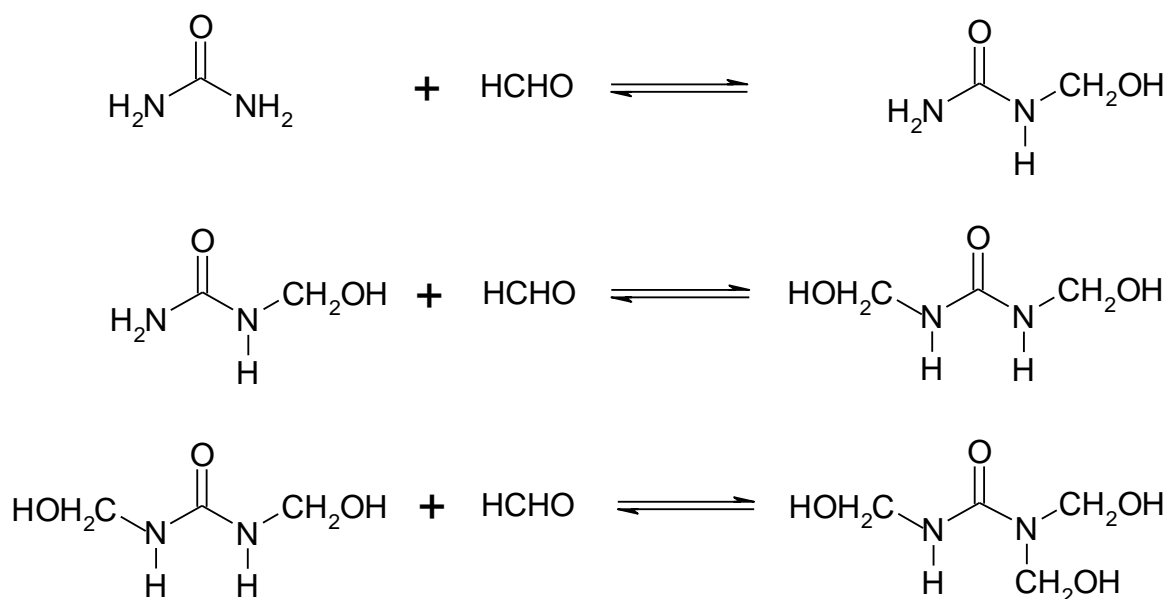
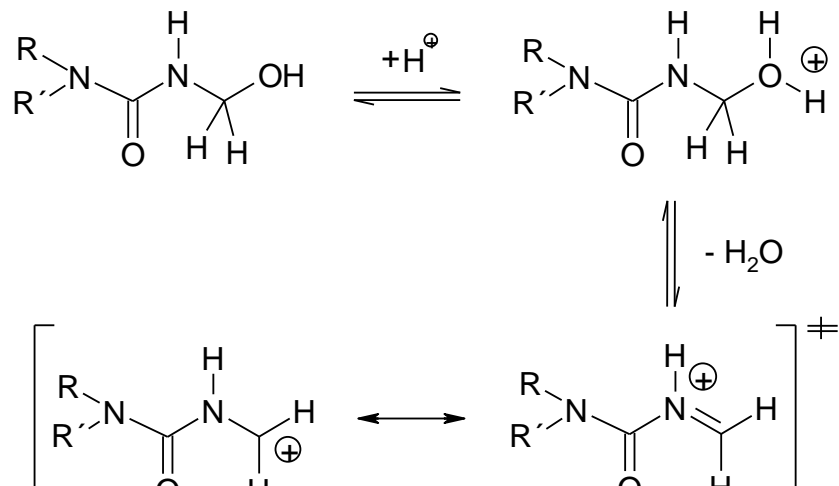


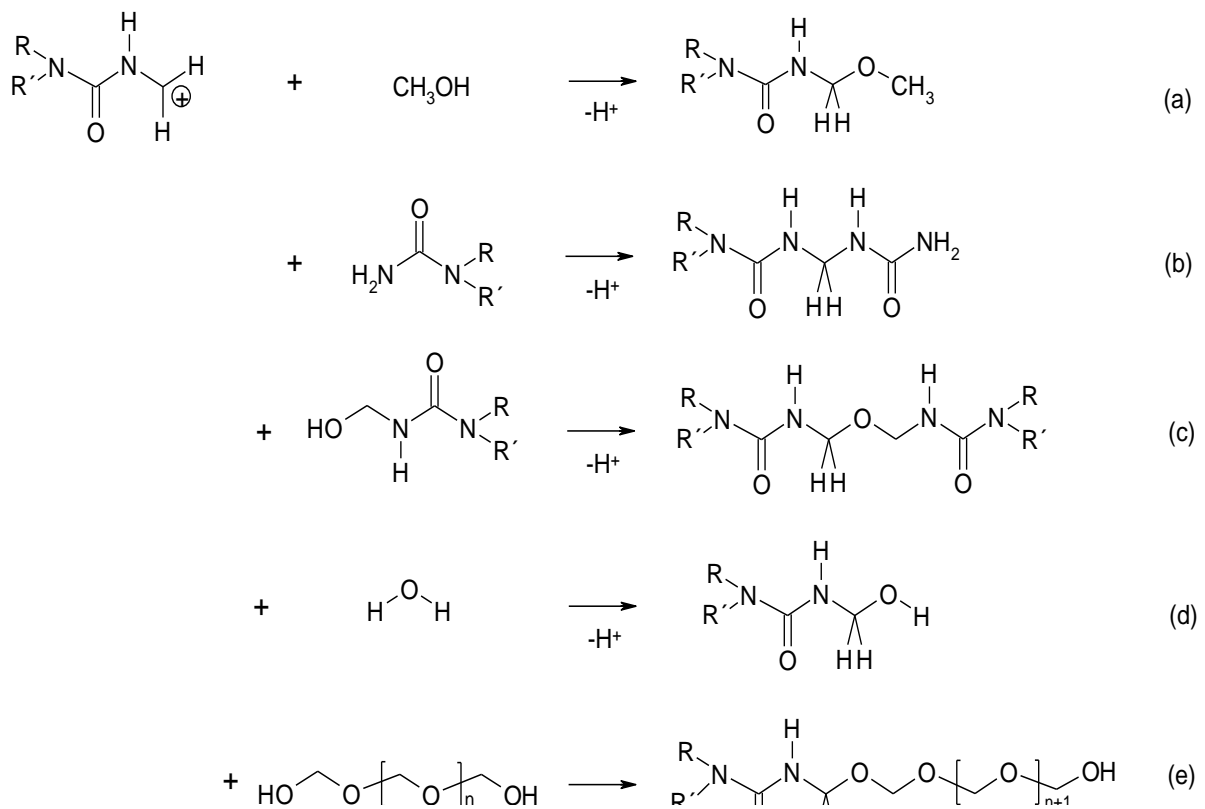
Abb. 3.1: Bildung von Mono-, Di- und Trimethylolharnstoff

2. Stufe: Kondensationsreaktion

Durch Kondensation der Methyloharnstoffe im sauren Milieu werden dann Gemische von Kondensationsprodukten mit unterschiedlicher Molekülgröße gebildet. Die Reaktion wird durch eine Verschiebung des pH-Werts in den neutralen oder leicht alkalischen Bereich verlangsamt. Für den Reaktionsmechanismus der Kondensation wurde der Begriff der α -Ureidoalkylierung eingeführt. Das wesentliche Merkmal der Reaktion ist die Fähigkeit der α -Alkyolverbindungen nach Protonierung und Wasserabspaltung in mesomeriestabilisierte Ionen mit Carbokation-Immonium-Grenzstruktur überzugehen (Abb. 3.2) [51] [52] [53].

**Abb. 3.2:** Mechanismus der Ureidoalkylierung

Durch elektrophile Substitutionsreaktion können diese Ionen mit nucleophilen Reaktionspartnern reagieren. In dieser Phase der Reaktion kann freier Formaldehyd als Nebenprodukt entstehen. Nucleophile Reaktionspartner unter diesen Bedingungen sind: Methanol (a), Harnstoff und seine höheren Oligomere (b), Methylolverbindungen (c), Wasser (d) und Polyoxymethylenverbindungen (e). Durch Kombination der verschiedenen nucleophilen Reaktionspartner entsteht ein Gemisch aus linearen, verzweigten und ringförmigen Verbindungen (Abb. 3.3).

**Abb. 3.3:** Reaktionsmöglichkeiten von Nucleophilen (a) Methanol, (b) Oligomer, (c) Methylolverbindung, (d) Wasser, (e) Polyoxymethylenverbindung

Die Verbindung der Monomere und die Ausbildung des Polymernetzwerkes verlaufen über Methylen- und Methylenetherbrücken [54]. Niedrige Temperaturen und ein pH-Wert zwischen 6 und 7 führen zur Bildung von Methylenetherbrücken, während höhere Temperaturen und ein pH-Wert zwischen 4 und 6 eher die Bildung von Methylenbrücken fördern [55]. Die Methylenetherbrücken können unter Abgabe von Formaldehyd in Methylenbrücken umgewandelt werden.

Einen Ausschnitt aus einer Harnstoff-Formaldehyd-Polymerstruktur zeigt die folgende Abbildung (Abb. 3.4).

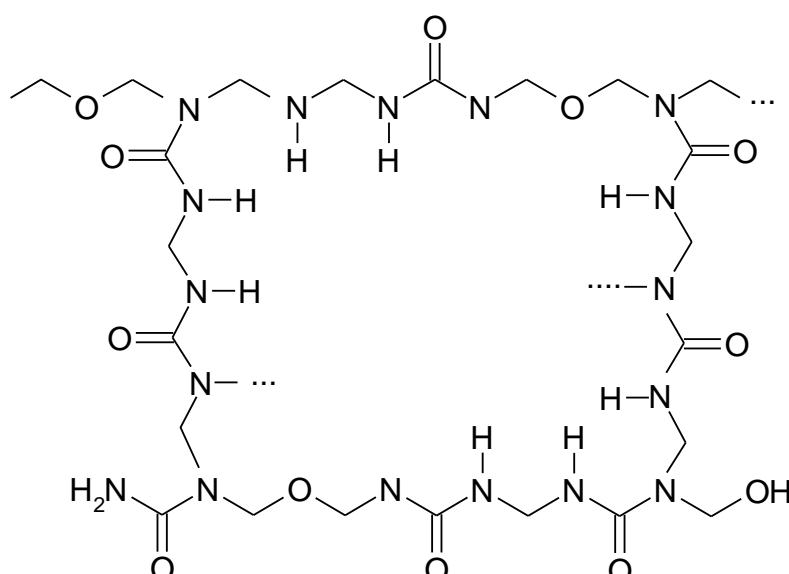


Abb. 3.4: Netzwerkstruktur eines UF-Klebstoffes

Das Ende der Kondensation wird nach Erreichen einer definierten Viskosität durch Verschieben des pH-Wertes in den leicht alkalischen Bereich und Abkühlung erreicht. Zur veränderten Durchführung der Kondensation sind eine Vielzahl von Arbeiten veröffentlicht worden [56] [10].

Stufe 3: Zugabe von Harnstoff

Durch Zugabe von Harnstoff zur Reaktionslösung im schwach alkalischen Bereich werden die Eigenschaften des Klebstoffs eingestellt. In dieser Phase wird der freie Formaldehyd zum großen Teil in niedermolekulare Verbindungen eingebunden. Diese Stufe dient hauptsächlich der Reduzierung von Formaldehydemissionen. Die letzte Harnstoffzugabe kann auch in mehreren Schritten erfolgen [57].

3.2 Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF)

Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe können durch saure oder alkalische Kondensation hergestellt werden. Bei Klebstoffen, die für die Holzverleimung eingesetzt werden, verläuft die Kondensationsreaktion in der Regel im alkalischen Milieu. Saure Kondensationsprodukte kommen nur bei speziellen Verklebungen zum Einsatz [58]. Bei der alkalischen Kondensation erhält man Resole, die netzwerkartige Struktur besitzen. Beim Aushärtungsvorgang entstehen unlösliche und

unschmelzbare dreidimensionale Netzwerke. Die saure Kondensation führt zur Bildung von Novolaken mit weitgehend linearer Struktur. Novolake zeigen thermoplastisches Verhalten und müssen vor dem Einsatz als Klebstoffe zunächst vernetzt werden. Als Vernetzungsmittel dient meist Hexamethylentetramin, seltener Paraformaldehyd [44].

PF-Klebstoffe kommen vor allem für die Herstellung von feuchte- und wetterbeständigen Holzwerkstoffen zum Einsatz. Dies ist auf die Hydrolysestabilität des PF-Polymernetzwerkes zurückzuführen. Ein weiterer Vorteil ist die geringere, nachträgliche Formaldehydabgabe in der Anwendung von Holzwerkstoffen. Diese Vorteile beruhen auf der stabilen C-C-Verknüpfung von Phenol mit Formaldehyd.

Hauptsächliche Nachteile sind die langsamere Härtingsreaktion im Vergleich zu UF-Klebstoffen und die dunkle Farbe des PF-Klebstoffes. Ein weiterer Nachteil ist die höhere Ausgleichsfeuchte der Platten durch das als Katalysator verwendete Alkali. Dieser Alkaligehalt hat häufig auch einen negativen Einfluss auf die nachträgliche Verklebung und Beschichtung der Platten. In den letzten Jahren ist daher eine größere Anzahl alkaliarmer PF-Klebstoffe auf den Markt gekommen, die zum Teil verminderte Reaktivität besitzen [59]. Der Marktpreis liegt bei ca. 550 US \$/t und damit deutlich höher als bei UF-Klebstoffen. Phenol ist derzeit auf dem europäischen Markt für 1500€/t zu erhalten [60].

Die ersten konkreten Experimente zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten wurden von A. v. BAEYER 1872 veröffentlicht. „Laccain“ wurde 1902 als erstes synthetisches PF-Harz von C.H. MEYER bei der Fa. L. Blumer in Zwickau entwickelt. Es war als Schellack-Ersatz geplant. Im Jahre 1907 stellt der Flame L. H. BAEKELAND sein berühmtes „Hitze und Druck“-Patent zur Härtung von Phenolharzen vor. Dies ist die eigentliche Geburtsstunde des duroplastischen Kunststoffs. Er definiert die heute noch gültigen drei Phasen während der Harzhärtung (A-Resol, B-Resitol, C-Resit). Weitere anwendungstechnische Patente von BAEKELAND folgten. F. RASCHIG (Ludwigshafen) entwickelte 1909 die „Edel-Kunstharze“, Kunststoffe auf Phenolharz-Basis. Im Jahre 1910 gründete BAEKELAND in Erkner bei Berlin die Bakelite Gesellschaft zur Herstellung von duroplastischen Pressmassen und Phenolharzen [44].

Die Resolbildung verläuft im alkalischen Bereich über das Phenolat-Anion. Zur Synthese werden Alkali- oder Erdalkalihydroxide aber auch Ammoniak, Carbonate Amine oder Amide verwendet. Wichtige Hydroxide sind Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumhydroxid [44]. Die phenolische Hydroxylgruppe ist ein ortho-para-dirigierender und aktivierender Substituent. Hierdurch wird der Eintrittsort zusätzlicher Substituenten bestimmt. Phenol hat bei der Reaktion mit Formaldehyd eine maximale Funktionalität von drei (Abb. 3.5) [61].

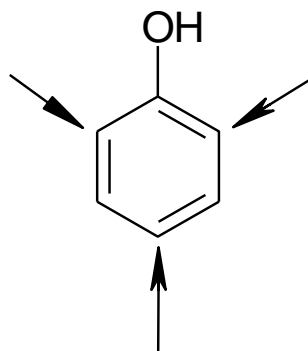


Abb. 3.5: Funktionalität von Phenol

Zur Vernetzung ist ein bestimmter Anteil von trifunktionellen Methylolphenolen notwendig, während die difunktionellen Phenole nur Ketten bilden. Sind monofunktionelle Phenole vorhanden, so tritt Kettenabbruch auf. Im sauren pH-Bereich von 1 bis 4 ist die Umsetzungsgeschwindigkeit von Phenol mit Formaldehyd proportional zur H^+ -Ionenkonzentration (Novolakbildung). Zwischen pH 4 und 5 durchläuft die Geschwindigkeit ein Minimum, bei höheren pH-Werten steigt sie proportional zur OH^- -Ionenkonzentration wieder an (Resolbildung).

Resole entstehen in einer zweistufigen Reaktion von Phenol mit wässrigen Formaldehydlösungen. Die beiden Stufen sind nur mechanistisch voneinander zu trennen. Während der Reaktion laufen sie nebeneinander ab. Zunächst kommt es während der Methylierung im alkalischen Bereich zur nucleophilen Addition von 1 bis 3 Molekülen Formaldehyd an das Phenolat-Ion (Abb. 3.6).

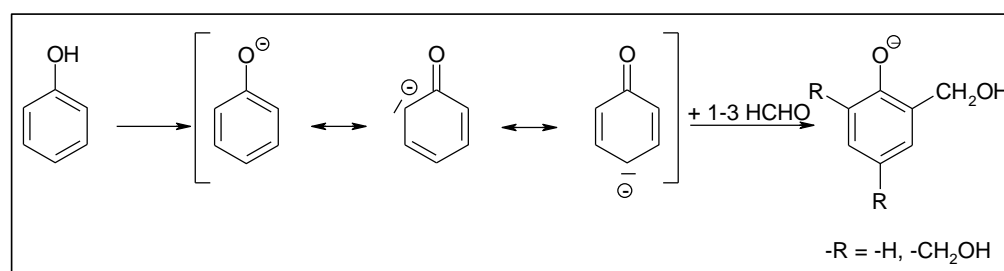


Abb. 3.6: Methylierung am Phenolation

Das Molverhältnis P:F liegt vorzugsweise zwischen 1:1,2 bis 1:2,5. Die para-Stelle ist reaktiver, dafür stehen für einen nucleophilen Angriff zwei ortho-Positionen zur Verfügung. Die Substitutionsfolge kann aber durch eine geeignete Katalysatorwahl beeinflusst werden.

Die Reaktion ist leicht exotherm und wird anfänglich bei einer Temperatur unter 60 °C durchgeführt, weil dann die 2. Reaktionsstufe (Kondensation) noch nicht abläuft. Die verschiedenen Methylolphenole sind durch die C-C-Verknüpfung zwischen Formaldehyd und Phenol sehr stabil und neigen nicht zur Rückreaktion. Dies erklärt die hohe thermische Stabilität und das geringe Formaldehydabgabepotential der PF-Klebstoffe.

Die eigentliche Kondensationsreaktion beginnt bei Temperaturen über 60 °C. Hierbei reagieren Methylolphenole mit sich selbst oder Phenol unter Abspaltung von Wasser. Die Kondensation führt unter Bildung von Methylen- und Methylenetherbrücken zu höhermolekularen Strukturen (Abb. 3.7). Die Bildung von Methylenetherbrücken findet vor allem unter neutralen bis leicht sauren Bedingungen statt, während im stark alkalischen Bereich die Bildung von Methylenbrücken bevorzugt abläuft. Die gesamte Reaktion läuft im Allgemeinen unter alkalischen Bedingungen ab. Wenn genügend freier Formaldehyd zur Verfügung steht, kommt es während der Kondensationsreaktion noch zu weiteren Methylierungen [44].



Abb. 3.7: Kondensation zum Resol-Netzwerk

Phenolnovolake entstehen bei der sauren Kondensation von Phenol mit Formaldehydlösung. Das Molverhältnis P:F liegt im Allgemeinen zwischen 1:0,5 bis 1:0,9. Bei einem höheren Molverhältnis würde es zur Bildung resolischer Netzwerkstrukturen kommen. Als Katalysatoren kommen Mineralsäuren oder organische Carbonsäuren zum Einsatz. Auch die Novolakbildung ist eine zweistufige Reaktion. Im ersten Schritt werden durch elektrophile Addition Methylolphenole gebildet, die jedoch sofort unter Methylenbrückenbildung weiter reagieren (Abb. 3.7). Die Abbildung verdeutlicht die Komplexität der Reaktion, die auch in entsprechender Weise für die Resolbildung gilt. Es entstehen vor allem lineare Strukturen, wobei das Verhältnis der ortho-ortho-, para-para- und ortho-para-Verknüpfungen durch Auswahl eines geeigneten Katalysators und pH-Wertes beeinflusst werden kann. Aufgrund des linearen Aufbaus ist der Einsatz der Novolake im Klebstoffbereich nur begrenzt möglich. Erst bei späterer Vernetzung mit Hexamethylentetramin oder Paraformaldehyd entstehen netzwerkartige Strukturen. Die Synthese von PF-Klebstoffen ist mittels kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Verfahren möglich. Der kontinuierliche Prozeß findet in erster Linie bei der Novolaksynthese Verwendung. Die Herstellung von Resolen wird vor allem in der Patentliteratur beschrieben und erfolgt dabei in mehreren hintereinander geschalteten Reaktoren. Im diskontinuierlichen Verfahren werden zwischen 1 t und 50 t angesetzt. Insbesondere bei großen Ansätzen ist das Hauptproblem die sichere Abführung der auftretenden Reaktionsexothermie. Durch ausreichend dimensionierte Kühleinrichtungen und die Verwendung weniger konzentrierter Formaldehydlösungen, die zum Teil noch Methanol enthalten, wird die Reaktion kontrollierbar. Bei der diskontinuierlichen Herstellung wird im Rührkesselreaktor gearbeitet. Die Reaktion kann ein- oder mehrstufig gefahren werden. Die Einstellung des Feststoffgehaltes erfolgt mit Destillation. Die auf dem Markt befindlichen Produkte haben einen üblichen Feststoffgehalt von ca. 50 %. In allen Fällen ist eine sorgfältige Temperaturkontrolle sowie die genaue Festlegung der Endpunkte der einzelnen Verfahrensschritte Kondensation, Nachkondensation und Destillation erforderlich [62] [44].

3.3 Gemischte und modifizierte Harnstoff-Formaldehyd- und Phenol-Formaldehyd-Klebstoffsysteme

Für Harnstoff-Formaldehyd- und Phenol-Formaldehyd-Klebstoffsysteme gibt es eine Vielzahl von physikalischen und chemischen Modifizierungsmöglichkeiten, um die Eigenschaften vielseitiger zu gestalten und den Anwendungsbereich zu erweitern. Als chemische Modifikation sind Zusatzmittel mit bis zu 5 % Mengenanteil aufzuführen, welche direkt mit dem Klebstoff reagieren. Als Beispiel können Verzögerer und Beschleuniger aufgeführt werden, die den Zeitpunkt der Härtung optimal einstellen. Für die physikalische Modifikation ist der Einsatz von Streckmitteln, Füllstoffen und Lösungsmitteln zu erwähnen. Streckmittel sind klebende, nicht flüchtige Bestandteile eines Klebstoffs, deren Aufgabe es ist, den Verbrauch an Klebgrundstoff herabzusetzen. Die Zugabe erhöht die Viskosität der Klebstoffflotte, verbessert die Benetzbarkeit der Holzoberflächen, verhindert das Eindringen von Klebstoff in das Holz und reguliert den Wasserhaushalt während der Härtung. Füllstoffe sind nicht flüchtige und im Klebstoff unlösliche, nicht klebende Bestandteile. Diese erhöhen die Warmwasser- und Kochwasserbeständigkeit der Klebfuge. Füllstoffe werden dem Klebstoff in Mengen von 5 % bis 30 % zugesetzt. Das Lösungsmittel Wasser sorgt in den Klebstoffdispersionen für die Beweglichkeit der Polymere. Eine niedrige Viskosität ermöglicht ein optimales Eindringen und Benetzen der Holzoberfläche.

Eine Unterscheidung zwischen einer einfachen Zumischung oder einer chemischen Modifikation ist nicht so einfach möglich, da beide Phänomene nebeneinander vorliegen. Ausgewählte Beispiele sind in der Literatur dazu aufgeführt. Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe werden durch den Einbau von Melamin in das Polymergerüst oder die Zugabe von partiell hydrolysierten Polyamiden gegen hydrolytischen Einfluss beständiger [46]. In den Patentschriften DE 44 31 316 (1994) und EP 699 510 (1995) wird die Modifizierung mit polyphenolischen Substanzen wie Tanninen als Formaldehydfänger beschrieben [63]. Insbesondere polymere Isocyanate (PMDI) können als Verstärker und Beschleuniger in den Harnstoff-Formaldehyd-Systemen verwendet werden [40] [45]. Bei den verwendeten Modifikationsmitteln handelt es sich um Substanzen, die insbesondere die begrenzte Hydrolysestabilität der UF-Klebstoffe erhöhen und die Formaldehydabgabe verringern sollen.

Zur Modifizierung von PF-Klebstoffen können beispielsweise Lignine oder Tannine verwendet werden, auch die Modifikation mit Resorcin ist möglich [64] [63] [50].

Die Phenolharze können direkt mit Melamin-Formaldehyd-Klebstoffen und/oder UF-Klebstoffen gemischt werden. Diese Mischungen bilden die Phenol-Melamin-Formaldehydharze (PMF) und Melamin-Harnstoff-Phenol-Formaldehydharze (MUPF). Diese gesonderte Klebstoffklasse zeigt charakteristische Eigenschaften mit einem eng definierten Anwendungsprofil. MUPF-Klebstoffe werden vorwiegend zur Herstellung von Holzwerkstoffen mit hoher Feuchtebeständigkeit und für tragende Zwecke eingesetzt. Hierbei handelt es sich im Wesentlichen um V100-Spanplatten und Oriented Strand Board (OSB). Bei der OSB-Verfahrenstechnik werden in der Mittelschicht polymere Isocyanate und in der Deckschicht MUPF-Klebstoffe eingesetzt [10].

Eine weitere Möglichkeit zur Modifizierung von Phenolharzen ist die Zugabe von Harnstoff. Phenol wurde hierbei bis zu 10 % durch Harnstoff ersetzt. Durch den Zusatz von Harnstoff werden die Eigenschaften des Klebstoffs deutlich geändert. Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Viskosität des Klebstoffs verringert und das System folglich dadurch höher kondensiert werden

kann. Der Harnstoff wird am Ende der Kondensation bei einer Temperatur von ca. 60 °C zugegeben. Dieser Harnstoff setzt sich mit dem freien Formaldehyd zu Methylolharnstoff um und reagiert im alkalischen Mileu nicht weiter. SCOPELITIS UND PIZZI [65] schlossen aus ihren Untersuchungen, dass sich bei der Aushärtung unter erhöhten Temperaturen „Phenol-Harnstoff-Cokondensationsprodukte“ bilden.

KIM [66] untersuchte die Eigenschaften von PF-verleimten Platten hergestellt mit unterschiedlichen Harnstoffmengen und erkannte eine deutliche Verschlechterung bei erhöhter Zugabe von Harnstoff.

K. ÖLDORP und R. MARUTZKY zeigte eine Verbesserung der Platteneigenschaften bei steigendem Harnstoffgehalt. Bei dieser Arbeit zeigte sich, dass der Harnstoff wieder aus den Platten extrahiert werden konnte. Der Harnstoff wurde somit nicht dauerhaft in das PF-Klebstoffsystem eingebunden [59].

3.4 Die Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (PUF)

Harnstoff-Formaldehydharze (UF) und Phenol-Formaldehydharze (PF) bilden eigenständige Klebstoffklassen. Phenolharze, welchen Harnstoff von 1-25% zugesetzt wurde, werden als harnstoffmodifizierte PF-Klebstoffe PF (U) bezeichnet. Harnstoff ist hierbei nicht in das Polymergerüst eingebaut und kann als Füllstoff behandelt werden. Diese Klebstoffe PF (U) unterscheiden sich auf der molekularen Ebene grundsätzlich von den eigentlichen PUF-Klebstoffen. Die Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe werden durch Copolymerisation der Monomere Harnstoff, Formaldehyd und Phenol gebildet und bilden eine neue Klebstoffklasse. In der Literatur sind zu der Fragestellung „PUF-Synthese“ folgende Arbeiten/Beiträge veröffentlicht worden.

Arbeitsgruppe TOMITA/ HSE (Japan)

TOMITA zeigte 1992 in einer Veröffentlichung in einem PUF *Syntheseweg 1* die Reaktion von Dimethylolphenolen (2-HMP, 4-HMP) und Trimethylolphenol (TMP) mit Harnstoff bei Variation der pH-Werte im Bereich von 2-7 und Variation der Molverhältnisse auf. Der Nachweis erfolgte mittels GPC und NMR [67].

Weitere Vorarbeiten zur Untersuchung der Reaktionen von HMP und TMP mit Harnstoff und damit grundlegende Arbeiten zur PUF-Kondensation bei unterschiedlichen Molverhältnissen und Verwendung verschiedener Säuren (H₂SO₄, HCl, Oxalsäure, Essigsäure) sind bei TOMITA ET.AL. zu finden [67] [68] [113] [119] [120] [121].

In einem anderen *Syntheseweg 2* geht TOMITA in seiner Veröffentlichung von 1994 von der Herstellung eines UF-Vorkondensaten bei pH-Wert von 3 und 5 sowie 9 aus [68]. Diese UF-Vorkondensate werden dann durch Zugabe von Phenol unter sauren Bedingungen weiter kondensiert. Eine weiterführende Kondensation erfolgt unter alkalischen Bedingungen. Zum Nachweis einer erfolgreichen Cokondensation kamen die ¹³C-NMR Spektroskopie und die GPC-Analytik zur Anwendung. Von dieser Arbeitsgruppe wurden erstmalig die meisten Strukturelemente von PF-, UF- und PUF-Klebstoffen tabellarisch dargestellt. Es wurden mit den PUF-Klebstoffen Sperrholzplatten hergestellt. Die Ergebnisse der mechanischen Kennwerte lagen unter den Ergebnissen der mit PF-Klebstoffen hergestellten Sperrholzplatten. Insbesondere nach

Wasserlagerung der Platten fielen die Ergebnisse unzureichend aus. Es wurde angenommen, dass die Einführung von Harnstoff in das Polymergerüst zu einer Schwächung führt.

Die Syntheseansätze wurden von weiteren Arbeitsgruppen aufgegriffen. TURUNEN ET AL. (2002) führte ebenfalls eine saure Kondensation von einem UF-Vorkondensat mit Phenol durch und konnte keine Cokondensation feststellen [69]. In den GPC-Diagrammen ist die Anwesenheit von freiem, d.h. nicht einkondensiertem Harnstoff klar erkennbar. POLJANSEK ET AL. (2005) charakterisierten PUF-Klebstoffe während der Synthese mittels Inline-FT-IR sowohl unter sauren als auch unter alkalischen Kondensationsbedingungen [70]. Hierbei setzten sie Trihydroxymethylphenol und Harnstoff ein und konnten unter alkalischen Bedingungen eine niedrige Netzwerkdicke und unter sauren Bedingungen eine hohe Netzwerkdicke feststellen. Eine Unterscheidung zwischen reiner UF- bzw. PF-Kondensation oder einer PUF-Kondensation konnte mit dieser Methode nicht erzielt werden. LEE UND KIM (2006) untersuchten OSB-Platten, die in der Mittelschicht mit einem PF-Klebstoff verbunden worden waren. Dieser Klebstoff wurde von ihnen mit Harnstoff modifiziert. Hierbei konnte keine Cokondensation festgestellt werden [71]. LEE UND KIM nahmen anhand der NMR-Ergebnisse an, dass der Harnstoff im ersten Teil der Herstellung mit dem freien Formaldehyd reagiert und diesen im Laufe des Pressvorganges wieder abgibt, so dass der PF-Klebstoff weiter vernetzt wird.

Arbeitsgruppe PIZZI (Frankreich)

Die Arbeiten um PIZZI 1993 werden in einem *Syntheseweg 3* beschrieben [72]. Die Kondensation von Phenol mit Formaldehyd verläuft unter alkalischen Bedingungen. Nach anschließender Zugabe von Harnstoff wird unter gleichen Reaktionsbedingungen weiter kondensiert. Hier wurde zum Nachweis der Cokondensation die ^{13}C -NMR-Spektroskopie, die Gelchromatographie und die thermisch-mechanische Analyse (TMA) verwendet.

Innerhalb der Arbeitsgruppe und auch in angrenzenden Arbeitsgruppen wurden weitere Ergebnisse veröffentlicht. ZHAO ET AL. führten eine klassische PUF-Synthese (*Syntheseweg 4*) basierend auf der Grundrezeptur von PIZZI durch [73]. Hierbei wird zunächst Phenol in Formaldehyd vorgelegt und dann mit NaOH alkalisch eingestellt. In einem weiteren Schritt erfolgte die Zugabe von Harnstoff mit der alkalischen Kondensation. Auffallend ist, dass auch mit erhöhten Harnstoffzugaben bessere Eigenschaften der Platten erreicht werden. Zusätzlich wird bei ZHAO Triacetin als Vernetzer eingesetzt. Triacetin findet Anwendung als Weichmacher für Cellulose und ist nicht wasserlöslich. Über die gleichmäßig Verteilung oder den Dispergiervorgang in den wässrigen Klebstoffen erteilt ZHAO keine Auskunft. Es lässt vermuten, dass die hergestellten Spanplatten mit einer Dichte von 750 kg/m^3 und einer Dicke von 14 mm Inhomogenitäten in der Plattenherstellung aufweisen.

In einer weiteren Veröffentlichung von ZHAO ET AL. wurde nach dem gleichen Syntheseweg vorgegangen und als Härter wurde Guanidincarbonat verwendet [74]. Die Carbonatgruppe wirkt wie ein alkalisches Härtersystem. Mit steigender Zugabemenge des Härters werden bessere Platteneigenschaften erwartet. Auffallend war, dass die industriell hergestellten PF-Klebstoffe, die zum Vergleich dienten, instabil waren. Die Autoren stellten Spanplatten mit hohen Rohdichten und mit einer geringeren Dicke (14 mm) her. Die Presszeit war mit 21,4 mm/s ungewöhnlich lang.

HE UND RIEDL (2003) stellten PUF-Klebstoffe mit verschiedenen Molverhältnissen her und verwendeten dazu eine zweistufige, alkalische oder saure Katalyse [75]. Die Systeme wurden bis zu einer Viskosität von 65 bis 85 mPas kondensiert und anschließend zur Stabilisierung auf einen pH-Wert von 10,5 mit Natriumhydroxid eingestellt. Die Analyse erfolgte mit dynamisch-mechanischer

thermischer Analyse (DMTA). Es wurde eine starke Abhängigkeit der Aushärtung vom pH-Wert festgestellt, die typisch für PF-Klebstoffe ist (siehe unten HE UND YAN 2004). Aus den Ergebnissen der DMTA wurde geschlossen, dass unter den alkalischen Härtingsbedingungen UF-Methylenetherbrücken zu Methylenbrücken umgewandelt werden. Der dabei frei werdende Formaldehyd beschleunigt dann die Vernetzung des PF-Klebstoffs. Dieser Befund steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LEE UND KIM [71].

HE UND YAN (2004) stellten durch alkalische Kondensation PUF-Klebstoffe her und konnten das Vorliegen von PUF-Klebstoffen durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie beweisen. Allerdings lagen auch deutliche Anteile an UF- und PF-Strukturen vor [76].

In einer weiteren Veröffentlichung vertieften HE UND YAN (2005) ihre Untersuchungen [77]. Sie setzten Phenol, Harnstoff und Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen durch Zugabe von Natriumhydroxid um. Es wurden Klebstoffe mit Viskositäten zwischen 65 und 80 mPas und Feststoffgehalten um 50 % synthetisiert. Nach Analyse der Kondensate mittels DSC und DMA wurde ein pH-abhängiger Härtingsverlauf festgestellt. Im pH-Bereich zwischen 9,8 und 13,8 konnte eine schnellere Härtung, ähnlich der PF-Klebstoffe, beobachtet werden. Bei einer Harnstoffzugabe wurde die Härtung verzögert, dieses Phänomen steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von ZHAO ET AL [73]. Ein niedriger Formaldehydgehalt bewirkte in den Untersuchungen eine verzögerte Härtung. Da Formaldehyd die reaktivere Komponente darstellt, ist dies nachvollziehbar. Die verzögernde Wirkung des Harnstoffs könnte darauf beruhen, dass dieser nicht vollständig in das Netzwerk eingebaut wird.

Arbeitsgruppe DU GUANBEN (China)

Diese Kondensation von DU GUANBEN UND PIZZI von Phenol und Formaldehyd zu einem möglichen PUF-Klebstoff wird unter alkalischen Bedingungen bei gleichzeitiger Zugabe von Harnstoff durchgeführt. Die Kondensationsprodukte wurden mit Hilfe der ^{13}C -NMR-Spektroskopie und der thermischen Analyse (DSC) untersucht. Der synthetisierte PUF-Klebstoff kam in Mitteldichten Faserplatten aus 50% Eukalyptusfasern und 50% längeren Bambusfasern zur Anwendung [78] [79].

FAN ET AL. (2009) folgten dem obigen Ansatz und fanden heraus, dass unter diesen Bedingungen zunächst eine Kondensation von Harnstoff mit Formaldehyd bzw. von Phenol mit Formaldehyd stattfindet. Ab einer gewissen Kettenlänge werden UF-Einheiten in das PF-Gerüst eingebaut, wie sie durch Einsatz der ^{13}C -NMR-Spektroskopie nachweisen konnten [80]. Aus diesen Ergebnissen entwickelten sie einen verbesserten Ansatz unter Einsatz eines UF-Vorkondensates. Unabhängig davon wurde der Einsatz von Vorkondensaten auch in dieser vorliegenden Arbeit durchgeführt. FAN ET AL. (2009) stellten in einem ersten Schritt ein UF-Vorkondensat her [81]. Parallel dazu wurde Phenol mit Formaldehyd in einer alkalischen Reaktion umgesetzt und nach 30 Minuten wurde das UF-Vorkondensat schrittweise zugegeben. Die erreichten Viskositäten lagen mit 300 bis 500 mPas deutlich höher als bei den Arbeiten der anderen Arbeitsgruppen und als im technischen Bereich üblich. Als Härtingkatalysatoren wurden verschiedene, alkalische Salze wie Natriumcarbonat, Zinkoxid, Magnesiumoxid und Calciumoxid verwendet. Es zeigte sich, dass Calciumoxid die Cokondensation verhindert. Natriumcarbonat, Zinkoxid und Magnesiumoxid beschleunigen die Homokondensation der PF-Komponente. Der stärkste Effekt wurde bei Magnesiumoxid beobachtet [82]. Eventuell beruht der Effekt auch auf der bekannten Chelat-Bildung des Magnesiumions mit den phenolischen Gruppen, die bereits in der Literatur beschrieben wurden [40] [17].

DU GUABEN ET AL. (2008) arbeitete in einer weiteren Veröffentlichung mit PIZZI und PASCH zusammen und stellte verschiedenste PUF-Klebstoffe mit unterschiedlichen Molverhältnissen durch alkalische und saure Kondensation her. Durch Kombination der ^{13}C -NMR-Spektroskopie mit der MALDI-TOF-Analyse konnte bewiesen werden, dass die Anwesenheit einer Methylenbrücke bei 44 ppm nicht als alleiniger Beweis einer PUF-Cokondensation angesehen werden kann. Zusätzliche MALDI-TOF Messungen zeigten aber die Anwesenheit von PUF-Struktureinheiten. Daneben wurden, je nach eingesetzten Ausgangsmengen, auch größere Anteile an UF- und PF-Einheiten gefunden [79].

Vázquez et.al. -eher unabhängig von den Arbeitsgruppen zu sehen- untersuchte mit der ^{13}C -NMR Technik und thermischen Analysen vor allem PUF-Prepolymere und Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Tannine [83] [84].

Es kann abschließend gesagt werden, dass die gemeinsame Kondensation von Phenol, Harnstoff und Formaldehyd nur unter ausgewählten Synthesebedingungen gelingt und dass vermutlich bei vielen Ansätze keine echte Cokondensation stattgefunden hat oder zumindest in größeren Anteilen auch UF- und PF-Polymere nebeneinander vorliegen, die dann nach der Aushärtung ein interpenetrierendes Netzwerk bilden.

3.5 Polymeranalytische Methoden zur Beschreibung von Klebstoffen

Neben der Bestimmung der charakteristischen Kennwerte von Klebstoffen bedarf es der Anwendung von polymerchemischen Analysemethoden, um Klebstoffe hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer Eigenschaften zu beschreiben [85].

In dieser Arbeit kamen die Gelpermeationschromatographie (GPC), die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC), die Infrarotspektroskopie (IR), die Kernresonanzspektroskopie (NMR) und die MALDI-TOF-Massenspektroskopie zur Anwendung.

3.5.1 Die Gelpermeationschromatographie

Mittels Gelpermeationschromatographie (GPC, engl.: SEC = Size Exclusion Chromotography) werden die Molekülgröße und die Molekülgrößenverteilung über das hydrodynamische Volumen V_h eines Polymers. bestimmt. Die Konzentration der Polymere in verdünnten Lösungen muss so gewählt werden, dass die Polymere wechselwirkungsfrei nebeneinander vorliegen. Die GPC ist auf Grund der hohen Trennleistung, möglichen Automatisierbarkeit und der kurzen Analysezeit die wichtigste Fraktionierungsmethode für Polymere.

Die GPC arbeitet nach dem Prinzip des Größenausschlusses der Moleküle, der nicht wie z.B. bei der High Performance Liquid Chromatography (HPLC) durch die Adsorption an einer stationären Phase, sondern durch die Porengröße des Säulenmaterials erfolgt, vgl. Abb. 3.8. Als Säulenmaterialien kommen meist vernetzte Polymere zur Anwendung [86].

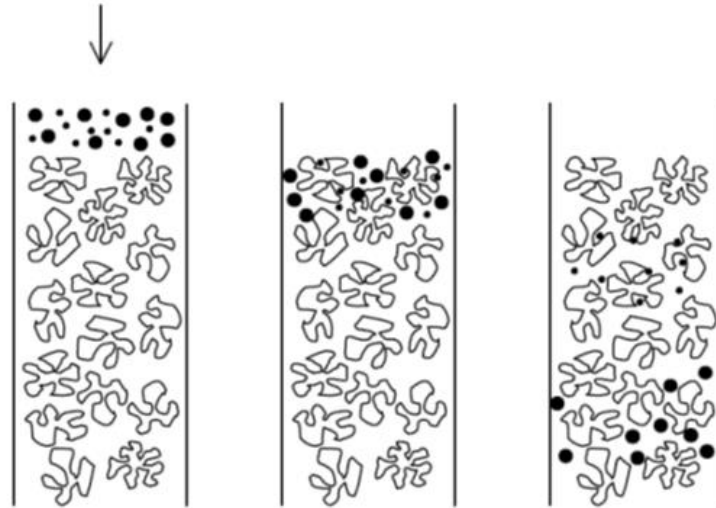


Abb. 3.8: Funktionsprinzip der Gelpermeationschromatographie (GPC) [3]

Beim Durchlaufen des Analyten durch die Trennsäulen lagern sich die Moleküle auf Grund ihres hydrodynamischen Volumens in die Poren des Säulenmaterials ein. Das charakteristische Maß für die Moleküle ist die Elutionszeit τ_e , die sich aus dem Produkt mit dem konstanten Volumenstrom des Elutionsmittels \dot{V} das Elutionsvolumen V_e ergibt. Die Polymerkonzentration im Eluat wird mit Differentialrefraktometern (RI-Detektor), UV-Detektor und/oder Lichtstreuungsdetektor bestimmt. Die GPC ist eine Relativmethode zur Bestimmung der Molmasse. Mit Polymerstandards wird durch die Bestimmung der Molmassen mittels Osmometrie und Lichtstreuung die GPC kalibriert. Bestmöglich werden dafür Polymere mit einer geringen Polydispersität oder gering polydisperse Polymere eingesetzt. Durch die Kalibrierung wird bei den Probenmessungen das ermittelte Elutionsvolumen den bestimmten Molmassen zugeordnet. Mittels Interpolation mit Polynomen höherer Ordnung der Kalibrierungsmesswerte, ist die Molmasse M bzw. der Polymerisationsgrad N als mathematische Funktion (z.B. $\log M = f(V_e)$) dargestellt, vgl. Abb. 3.9. Die Standards zur Kalibrierung sollten keine wesentlichen Unterschiede hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres Verzweigungsgrads zu den untersuchenden Polymeren aufweisen.

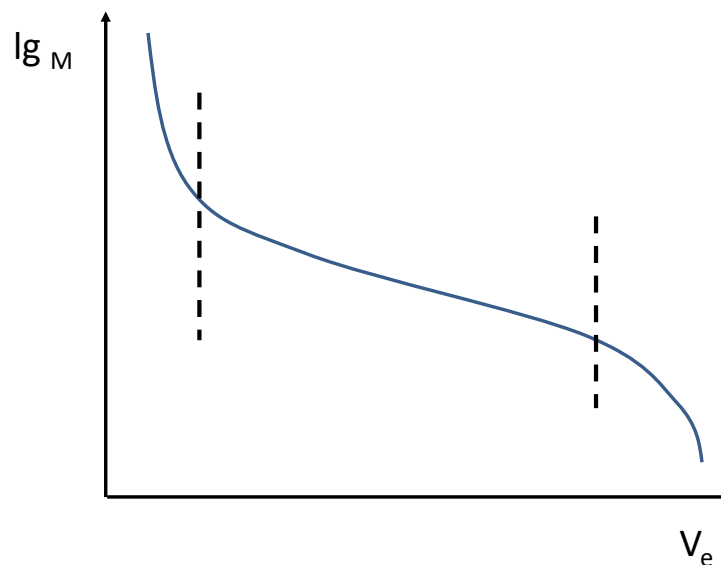


Abb. 3.9: Abhängigkeit des Elutionsvolumens eines Polymers von der Molmasse

Eine Auftrennung des gelösten Polymers wird in dem idealerweise linearen Bereich der $\lg M/V_e$ -Funktion (Abb. 3.9) erreicht. Der Bereich vor der Ausschlussgrenze und hinter der Permeationsgrenze ist zu vernachlässigen, da die Moleküle in der ausgesuchten Säulenkombination nicht mehr auftrennbar sind.

Grundlagen zur GPC [3] und weiterführende Anwendungen im Holzwerkstoffbereich sind erstmalig bei HOPE [87] und dann bei GOBEC [88] [89] und GRUNWALD [90] [91] zu finden.

Bei verzweigten oder netzwerkartigen Polymeren, wie sie in dieser Arbeit untersucht werden, ist eine Synthese hochmolekularer Standards nicht möglich. Gerade in der Klebstoffanalytik ist der Vergleich verschiedener Proben häufig sinnvoller als ein exakter Messwert. Eine genaue Beschreibung der GPC-Trennung gibt PASCH [92].

Signifikante Klebstoffklassen, die in organischem Lösungsmittel löslich sind, sind mittels der GPC untersucht worden. Für diese Arbeit bedeutsame GPC-Untersuchungen sind bei PASCH [92], GOBEC [88], YAZAKI [93] sowie BILLIANI [94] zu finden.

Der klassische Ansatz geht von einem linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus des Molekulargewichts (M) und dem Elutionsvolumen (V_e) aus:

$$\log M = A + B \cdot V_e$$

M : Molekulargewicht; A, B : Konstante; V_e : Elutionsvolumen

Die Konstanten A und B werden durch lineare Regression erhalten. Die Kalibrierung ergibt meist keine lineare, sondern eine sigmoidale Funktion vor. Diese werden mit Hilfe von Programmen berechnet. Die Abhängigkeit des Molekulargewichts kann durch die folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\log M = A + B \cdot V_e + C \cdot V_e^2 + D \cdot V_e^3 + \dots$$

Die Standards zur Kalibrierung sollten sich nicht in ihrer chemischen Zusammensetzung und in ihrem Verzweigungsgrad von den untersuchenden Polymeren wesentlich unterscheiden. Bei verzweigten oder netzwerkartigen Polymersystemen, wie sie hier in dieser Arbeit verwendet werden, ist eine Synthese hochmolekularer Standards nicht möglich. Somit können mit den gewählten Standards (Polyethylen (PEG) und Polystyrol (PS)) nur relative Molekularmassen und Verteilungen ermittelt werden.

3.5.2 Die Kernresonanzspektroskopie

Die Kernresonanzspektroskopie beruht auf der energetischen Wechselwirkung der Spins der Atomkerne mit einem angelegtem homogenen Magnetfeld und Radiofrequenzimpulsen von Mikrosekundendauer. Je nach chemischer Umgebung, also in Abhängigkeit von der Struktur der Moleküle, geben die Atomkerne ein Antwortverhalten bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen. Bei der Untersuchung von Klebstoffen sind die ^1H - und die ^{13}C -NMR-Spektroskopie die bedeutendsten Methoden zur Strukturaufklärung von Klebstoffen [95]. Aufgrund der spektralen Dispersion gelingt es, chemische Gruppen zu unterscheiden, die im ^1H -NMR in ein- und demselben Signalbereich liegen. Für die meisten Klebstoffsysteme sind Analysemethoden entwickelt worden [65] [94] [96]. Einige ausgewählte Arbeiten stammen u.a. von KIM [49] [97].

3.5.3 MALDI-TOF-Massenspektrometrie

MALDI (Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization, Matrix-unterstützte Laserdesorption/ionisation) ist ein Verfahren zur Ionisation von Molekülen. Es erwies sich seit seiner Entwicklung in den 1980er Jahren als besonders effektiv für die Massenspektroskopie an großen Molekülen und Polymeren.

Meist wird der Begriff MALDI auch als Kurzform für die MALDI-Massenspektrometrie (MALDI-MS; MALDI-TOF(Time Of Flight)) benutzt [98] [4].

Die MALDI-Massenspektrometrie haben FENN und TANAKA (Nobelpreis für Chemie 2002) grundlegend mit entwickelt. Die Methode wurde von KARAS [99] und HILLEKAMP (Universität Münster) weiterentwickelt [100] [101].

Die Massenspektroskopie kann sowohl als eigenständige Methode als auch gekoppelt mit chromatographischen Methoden (GC-MS, HPLC-MS) zur Anwendung kommen. Die Massenspektroskopie ist neben der Kernresonanzspektroskopie die leistungsfähigste Methode zur Analyse der Struktur von Klebstoffen. Zur Untersuchung müssen die Moleküle zuerst im Vakuum und bei erhöhter Temperatur in die Gasphase überführt (verdampft oder desorbiert) und elektrisch geladen (ionisiert) werden. Hierzu stehen verschiedene Techniken wie chemische Ionisation (CI) oder Elektronen-Stoß-Ionisation (EI) zur Verfügung. Lange Zeit fehlte für die Untersuchung von Klebstoffen allerdings eine leistungsfähige Methode zur Verdampfung und Ionisation großer Moleküle (Oligomere, Polymere). Erst mit der MALDI-TOF-MS-Technik (Matrix-unterstützte Laserdesorption/ionisation gekoppelt mit Flugzeitmassenspektroskopie) konnten Untersuchungen von Polymeren durchgeführt werden. [75] [15]

Die nicht erwünschte Fragmentierung der zu untersuchenden Moleküle durch die eingebrachte Laserenergie wird dadurch verringert, dass die Probe in eine inerte Matrix eingeschlossen wird. Diese Matrix absorbiert das Licht des Laserstrahls und gibt die Energie an die Probe weiter. Daher bleiben die Probenmoleküle intakt und werden zusammen mit der Matrix desorbiert und ionisiert.

Bei optimalen Messbedingungen können Moleküle in einem Massenbereich bis zu $<10^4$ g/mol in ihren Wiederholeinheiten (Grundstruktur), den Endgruppen, Zusätzen und Verunreinigungen der Polymere bestimmt werden [92].

Der Aufbau eines Massenspektrometers wird in die drei wesentlichen Abschnitte Ionenerzeugung, Ionentrennung, Ionennachweis unterteilt.

Ein beispielhafter Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers ist in der Abbildung (Abb. 3.10) zu sehen.

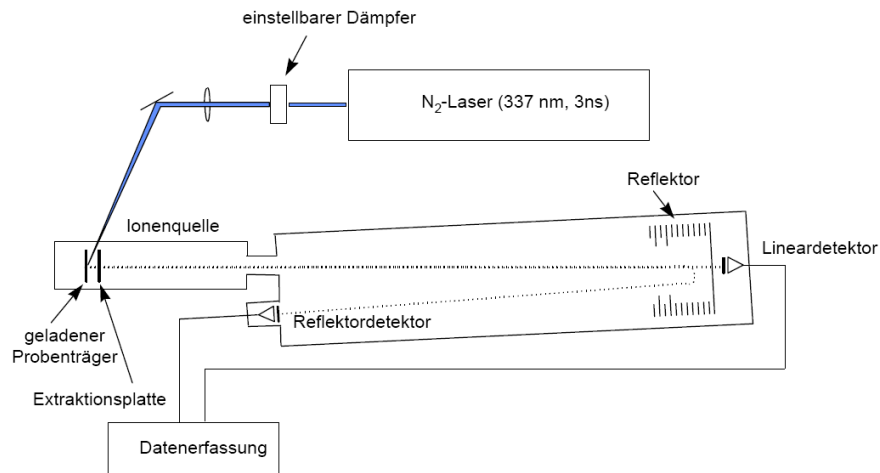


Abb. 3.10: Schematischer Aufbau eines MALDI-TOF-Massenspektrometers [4]

Die Voraussetzung für eine MALDI-TOF-MS ist die Generierung von freien gasförmigen Ionen im Hochvakuum (Abb. 3.11). Damit der Analyt strukturell nicht von der Laserenergie verändert oder gar zerstört wird, erfolgt die Einbettung in ein Matrixmaterial.

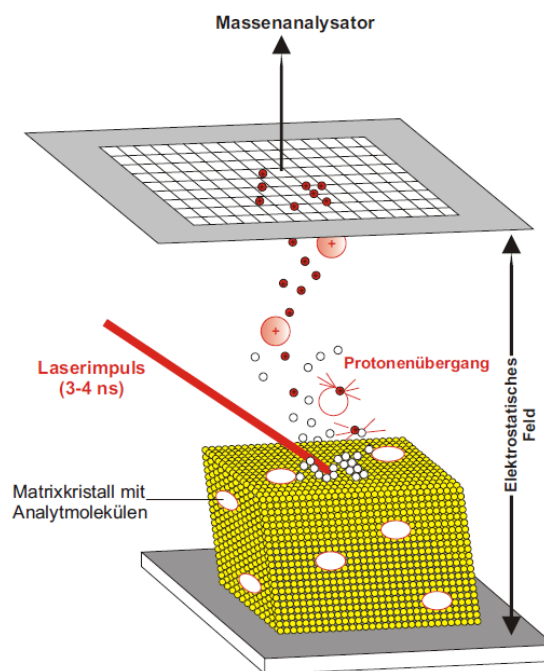


Abb. 3.11: Prinzip der matrixunterstützten Laserdesorption/ Ionisation (Quelle: iZKF Ulm)

Die Mechanismen der Ionisation und Desorption ist bis zum heutigen Tag noch nicht ausreichend geklärt. Die Ionentrennung kann mit verschiedenen Mechanismen, wie z.B. Quadrupolsysteme, Sektorfeld-Instrumente, „Time of Flight“-Analysator (TOF-Analysator) oder einer magnetischen Ionenfalle realisiert werden. Das Grundprinzip des TOF-Analysators ist die Beschleunigung der Ionen aus der Desorptionswolke. Die Beschleunigungsspannung U , die über eine bestimmte Strecke auf die Ionen wirkt, beschleunigt die Ionen auf unterschiedliche Geschwindigkeiten, die von der Masse des Ions abhängig ist. Moleküle mit großem m/z -Verhältnis sind träger als Moleküle mit kleinerem Verhältnis und erreichen damit eine kleinere Endgeschwindigkeit im feldfreien Raum. Auf Grund

ihrer Masse und Geschwindigkeit besitzen die Moleküle eine kinetische Energie, die mit folgender Formel berechnet wird:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2 = z \cdot e \cdot U$$

mit:	m:	Masse [g]
	v:	Endgeschwindigkeit [m/s]
	z:	Ladung [C]
	e:	Naturkonstante Elementarladung
	U:	Beschleunigungsspannung [V]

Nach der Beschleunigungsstrecke kommt die sogenannte Driftstrecke, hier trennen sich die Moleküle auf Grund ihrer verschiedenen Geschwindigkeiten, wobei kleine Moleküle voran fliegen und die größeren folgen.

$$\frac{1}{2} \times m \cdot \left(\frac{L}{t}\right)^2 = z \cdot e \cdot U$$

mit:	L:	Driftstrecke [m]
	t:	benötigte Flugzeit [s]

Durch eine kleine Driftstrecke ist die Auflösung gering. Diese wird allerdings durch einen Reflektor verschoben, da dieser die Driftstrecke im Analysegerät verlängert. Aufzuheben ist die Auflösungsschwäche nicht ganz, da die Flugzeit der Ionen proportional zur Quadratwurzel der Masse ist, vgl. Gleichung.

$$t \sim \sqrt{m}$$

mit:	t:	benötigte Flugzeit [s]
	m:	Masse [g]

Das bedeutet, dass die Auflösung mit Anstieg des Molekulargewichts immer geringer wird.

3.5.4 Die Infrarotspektroskopie

Durch Interaktion von elektromagnetischen Strahlung und Atomen bzw. Molekülen mit Hilfe spektroskopischer Methoden ist es möglich, einen Einblick in den Aufbau und der Funktionsweise eines Moleküls zu gewinnen. Der Name der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) ist auf die Analyse mit infrarotem Licht begründet. Aufgrund der breiten, ausbaufähigen Anwendbarkeit und dem hohen Informationsgehalt ist die IR-Spektroskopie zu einem der wichtigsten Analysewerkzeuge in der Chemie geworden [95] [102].

Die Änderung des Energiezustandes eines Moleküls wird in dem Moment vollzogen, in dem die Strahlungsenergie der Energiedifferenz ΔE zwischen Grund- und angeregtem Zustand entspricht und ist gleichzeitig die Menge der Energie, die das Molekül absorbiert. Bei der infraroten Strahlung ist die Energiemenge so gering, dass ausschließlich Molekülschwingungen ($\Delta E \approx 40$ kJ/ mol) und Molekülrotationen ($\Delta E \approx 4$ kJ/ mol) erzeugt werden. Die Energiemenge ist mit folgender Formel zu berechnen.

$$\Delta E = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot \nu$$

mit:	h:	Naturkonstante Plank'sches Wirkungsquantum
	c:	Naturkonstante Lichtgeschwindigkeit
	ν :	Wellenlänge [nm]

Zur Identifizierung einer unbekannten organischen Verbindung kann die IR-Spektroskopie wichtige Hinweise geben. Sie liefert wertvolle Hinweise über die Konstitution chemischer Verbindungen. Im infraroten Bereich ist die Absorption von Strahlung in einem Wellenzahlbereich von 400 cm⁻¹ bis 4000 cm⁻¹ zu finden.

Sie eignet sich besonders zur schnellen Analyse eines unbekannten Klebstoffsystems. Das erhaltene Spektrum wird mit in einer Datenbank gespeicherten Spektren bekannter Systeme verglichen.

Die Messungen werden in abgeschwächter Totalreflexion (ATR) an einem Kristall aus Germanium und Silizium mit höchster Empfindlichkeit bei reproduzierbarem Anpressdruck durchgeführt.

Die ATR-Kristalle erlauben, dass durch den hohen Brechungsindices, nicht nur helle, sondern auch dunkle, stark absorbierende Proben untersucht werden können. Deswegen wurden in früheren Jahren zunächst nur helle Klebstoffe untersucht. Seit Einführung der ATR-Technik in der Infrarotspektroskopie konnten dann auch die dunklen Phenolharze untersucht werden

Veröffentlichungen zu Infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Klebstoffen sind erstmalig bei SCHMOLKE in Untersuchungen bei Harnstoff-Formaldehyd-Feststoffen [103] und bei POLJANŠEK mit der ATR-Technik in Untersuchungen von Phenolharzen 2005 und 2006 [70] [104] zu finden.

3.5.5 Die Thermische Analyse

Mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC), eine Methode der thermischen Analyse, lassen sich Aussagen über thermisch-physikalische Vorgänge in Polymeren aufgrund von Enthalpieänderungen treffen [105] [106] [107] [108].

Im Bereich der Klebstoffchemie sind vor allem Erkenntnisse über das Reaktionsverhalten von Duroplasten von Interesse. Es lassen sich hier sowohl die Temperaturbereiche bestimmen, in denen die Klebstoffe reagieren, als auch Aussagen über den Verlauf der Reaktion treffen. Auch kritische Punkte, an denen z.B. die Pyrolyse der untersuchten Stoffe einsetzt, lassen sich feststellen [109].

Ein typischer Reaktionsverlauf eines Klebstoffes mit einer exothermen Härtingsreaktion ist in Abb. 3.12 dargestellt.

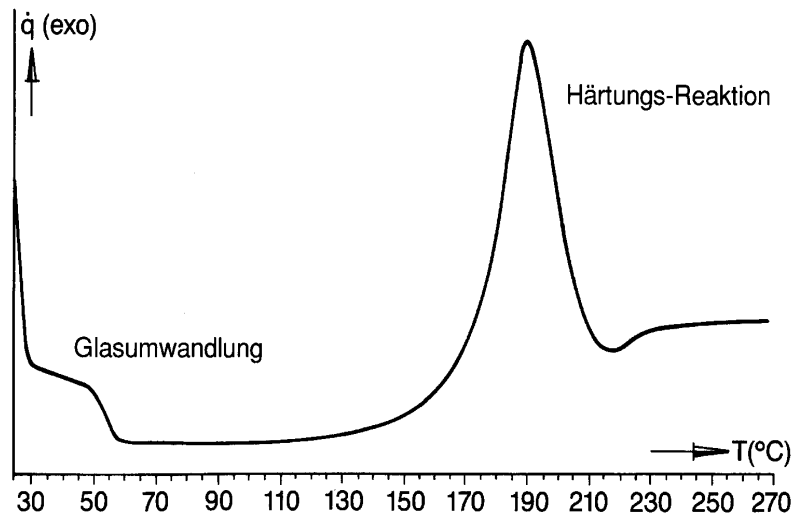


Abb. 3.12: DSC-Kurve eines Epoxidharzes (Quelle: Mettler-Toledo)

Die Aushärtungsreaktion von Duroplasten kann als Umwandlung von unterschiedlich großen Molekülen über Kettenverlängerung, Kettenverzweigung und Vernetzung zu einem unendlich großen dreidimensionalen Netzwerk beschrieben werden. Die Aushärtungsgeschwindigkeit hängt von einer Reihe Faktoren ab, wie der Molmassenverteilung des Klebstoffes, der molekularen Struktur und den unterschiedlichen Anteilen von Monomeren, Katalysatoren und Additiven.

Der Aushärtungsprozess bei UF- und PF-Klebstoffen ist eine chemische Reaktion, die unter Wasserabspaltung von den reaktiven Methylolgruppen zu Methylen- und Methylenetherbrücken stattfindet. Alkalische PF-Klebstoffe sind im Vergleich zu säurehärtenden UF-Klebstoffen langsamer in ihrem Aushärtungsverhalten und bedürfen deshalb zur Herstellung von Holzwerkstoffen längerer Presszeiten bzw. höherer Presstemperaturen [110] [111] [112].

4 EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, einen neuartigen Ansatz zur Synthese eines PUF-Copolymers aus den Monomeren Harnstoff, Phenol und Formaldehyd zu entwickeln. Dabei wird weiterhin die Entwicklung der Analytik von Klebstoffen weiter ausgebaut und die Anwendung des PUF-Klebstoffes im Holzwerkstoffbereich erprobt.

An dieser Stelle ist anzumerken, dass die Vorgehensweise in dieser Arbeit durch die Sichtweise der angewandten Forschung mit der Möglichkeit einer kommerziellen Verwertbarkeit unter den gegebenen rohstofflichen Rahmenbedingungen geprägt war. Des Weiteren waren andere Ansätze einer PUF Synthese von Arbeitsgruppen zu Beginn der Arbeiten nicht bekannt.

Die Synthesearbeiten mit Harnstoff, Phenol und Formaldehyd zu einem PUF-Copolymer sind Hauptinhalt der experimentellen Arbeiten. Die Charakterisierung des PUF-Kondensates und die Beschreibung der Eigenschaften erfolgt im Vergleich zu anderen Klebstoffsystemen. Ein erster orientierender Eindruck des PUF-Kondensates wird in der Anwendung bei einer einschichtigen Spanplatte gewonnen. Dazu sind drei Arbeitspakete definiert worden.

Herstellung und Untersuchungen von UF- und PF-Klebstoffen

Zuerst werden PF- und UF-Klebstoffsysteme im Labormaßstab selbst synthetisiert. Die Beschreibung dieser Synthesen ist in dieser Arbeit nicht aufgeführt. Diese praktische Erfahrung diente zum Umgang mit den Stoffen Phenol, Harnstoff und Formaldehyd. Es konnten wichtige Hinweise hinsichtlich der Reaktionsführung, der Temperatur, der Zeit, der Reaktivität der Lösungen, der Aktivierung der Kondensation und des Abbruchs der Polykondensation unter Berücksichtigung der Viskosität und der Lagerstabilität erhalten werden. Außerdem werden die Klebstoffe mittels nasschemischen und polymeranalytischen Methoden untersucht bzw. diese Methoden erprobt und optimiert.

Weiterhin werden kommerziell erhältliche Klebstoffsysteme (PF, UF, PF+U) von den Firmen ATOFINA, BASF, BAKELITE und DYNEA mittels nasschemischen und polymeranalytischen Methoden (IR, DSC, GPC) charakterisiert. Diese Ergebnisse dienen als Vergleich zu den in dieser Arbeit hergestellten UF-, PF- und PUF-Klebstoffen.

Synthese eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd Copolymers (PUF)

Im zweiten Arbeitspaket erfolgen die Versuche zur PUF-Synthese, welche auf den Erfahrungen der vorangegangenen Arbeiten aufbauen. Die aussagekräftigsten Versuche zur PUF-Synthese werden im Hinblick auf den Versuchsaufbau, der Versuchsbeschreibung, der Beobachtungen, der analytischen Untersuchungen der hergestellten Klebstoffe und der gewonnenen Erkenntnisse aufgeführt. Die ersten Versuche zur PUF-Synthese beruhen auf einfache Reaktionsschemata. Die praktischen Erkenntnisse aus den UF- und PF-Synthesen und die veröffentlichte Literatur der verschiedenen Arbeitsgruppen gaben erste Hinweise darauf, dass ein gänzlich neuer Syntheseweg beschritten werden musste.

Charakterisierung und Anwendung eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd Copolymers

Im dritten Arbeitspaket wird das synthetisierte Copolymer polymeranalytisch beschrieben und für die technische Anwendung bei der Herstellung einer Spanplatte geprüft.

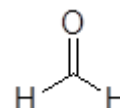
4.1 Materialien für die Synthese eines PUF-Klebstoffes

4.1.1 Eingesetzte Rohstoffe und Hilfsstoffe für die Synthesen

Als Rohstoffe für die Herstellung von UF-, PF- und PUF-Klebstoffen werden Formaldehyd, Harnstoff und Phenol eingesetzt. Außerdem kommen verschiedene saure und basische Katalysatoren (z.B. NaOH, HCl, H₂SO₄) und heterogene Katalysatoren (kationische und anionische Ionenaustauscher) zur Anwendung.

Formaldehyd (Methanal, Formalin)

CAS-Nr.	50-00-0
Molmasse:	30,05 g/mol
Schmelzpunkt:	-92 °C
Siedepunkt:	-21 °C
Löslichkeit in Wasser:	unbegrenzt



Formaldehyd gehört zur Stoffgruppe der Aldehyde und ist ein giftiges, farbloses, brennbares Gas mit säuerlich/stechendem Geruch. Er ist sehr gut löslich in Wasser und Alkohol. Aufgrund seiner hohen Reaktivität wird Formaldehyd nicht rein, sondern in wässriger Lösung (Formalin: 37-55 %ig) eingesetzt. Zur Stabilisierung können dieser Lösung Methanol (1-10 %) oder andere Stabilisatoren (z.B. Benzoguanamin) zugesetzt werden. Bei der Herstellung von Aminoplast-Klebstoffen kommen Formaldehydlösungen mit einem Methanolgehalt unter 1 % und bei der Herstellung von Phenoplast-Klebstoffen mit einem Gehalt von 8-10 % zur Anwendung [113]. Während der Herstellung von Formaldehyd aus Methanol entsteht als Nebenprodukt Ameisensäure, die stabilisierend wirkt. Zur weiteren Stabilisierung kann die Formaldehydlösung auf einen pH-Wert von 2-3 eingestellt werden. Dies verhindert die Cannizzaro-Reaktion, siehe Abb. 4.1. Bei dieser Reaktion disproportioniert Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen zu Natriumacetat und Methanol.

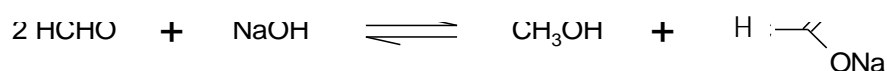


Abb. 4.1: Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds unter alkalischen Bedingungen

Höherkonzentrierte und nicht stabilisierte Formaldehydlösungen bilden aufgrund ihrer Tendenz, mit sich selbst zu reagieren, Polyoxymethylenglycole. (Abb. 4.2:).

Abb. 4.2: Selbstreaktion einer Formaldehydlösung

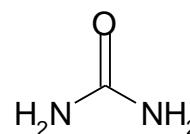
Hierbei handelt es sich um oligomere Substanzen ($n = 1-10$). Wird diesen Lösungen durch schonende Destillation weiteres Wasser entzogen, so kommt es zur Bildung von Paraformaldehyd (Abb. 4.2:), wobei der Kondensationsgrad (n) zwischen 10 und 100 liegen kann.

Für einen Teil der durchgeführten Synthesen wurden Formaldehydlösungen aus Paraformaldehyd hergestellt. Dazu werden 370 g Paraformaldehyd in 630 g destilliertem Wasser dispergiert und mit 1 ml konz. Salzsäure versetzt. Die Mischung wird solange bei 90 °C unter Rückfluss erwärmt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Der pH-Wert dieser Lösung beträgt 0,5.

Für weitere Versuche wurden technische Formaldehydlösungen der Firmen ATOFINA, LEUNA und AKZO NOBEL verwendet.

Harnstoff (Urea)

CAS-Nr.:	57-13-6
Molmasse:	60,06 g/mol
Schmelzpunkt:	132 bis 135 °C
Zersetzung:	thermische Zersetzung ab 132 °C möglich
Löslichkeit in Wasser:	1080 g/1000 ml



Harnstoff wird auch als Diamid der Kohlensäure bezeichnet und ist ein wichtiger großtechnischer Rohstoff. Etwa 10 % der hergestellten weltweiten Harnstoffmenge werden für Aminoplast-Kondensate verwendet. Die übrigen 90 % gehen im Wesentlichen in die Düngemittelindustrie. Die Herstellung erfolgt technisch aus Ammoniak und Kohlendioxid bei hohem Druck und hoher Temperatur (Abb. 4.3).

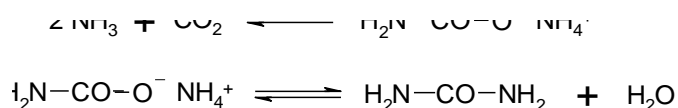
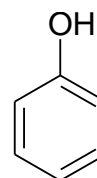


Abb. 4.3: Herstellung von Harnstoff

Phenol (Hydroxybenzol)

CAS-Nr.:	108-95-2
Molmasse:	94,1 g/mol
Schmelzpunkt:	40,9 °C bis 43,9 °C
Siedepunkt:	181,8 °C bis 182,0 °C
Löslichkeit in Wasser:	84 g/1000ml



Hauptrohstoff zur Herstellung von Phenol-Formaldehyd-Klebstoffen ist das unsubstituierte Phenol. Phenol ist ein Hauptbestandteil des Steinkohlenteers und wurde früher hauptsächlich aus dieser Rohstoffquelle gewonnen. Die Phenolherstellung wird heute im Wesentlichen nach zwei Verfahren durchgeführt, von denen das Cumen-Verfahren (Hock-Verfahren) die größte technische Bedeutung hat [47]. Beim Hock-Verfahren wird durch Anlagerung von Propen an Benzen in Gegenwart von

Phosphorsäure oder Aluminiumtrichlorid Cumen hergestellt. Die Oxidation des Cumen zu Cumenhydroperoxid erfolgt bei Temperaturen von 90 °C bis 120 °C und unter Druck von 5 bar bis 7 bar im Reaktor. Nach Aufkonzentration des Hydroperoxids wird es durch Säurezugabe in Phenol und Aceton gespalten. Anschließend wird das Phenol vom Cumen und Aceton durch fraktionierte Destillation abgetrennt. Nach diesem Verfahren wird 96 % des Phenols hergestellt.

Beim zweiten Verfahren handelt es sich um das sogenannte zweistufige Toluol-Verfahren (Dow-Verfahren). Im ersten Schritt wird Toluol durch Luftsauerstoff in Gegenwart eines Cobaltkatalysators bei 140 °C und 3 bar zu Benzoesäure oxidiert. Im nachfolgenden Schritt wird diese unter Anwesenheit von Feuchtigkeit und Sauerstoff an einem Kupferkatalysator decarboxyliert. Das Verfahren hat nur einen Marktanteil von 4 % [62].

Technisches Phenol ist mit einer Reinheit von bis zu 99,9 % erhältlich, wesentliche Verunreinigungen sind Kresole und Furane. Für die Klebstoffproduktion wird Phenol als sogenanntes verflüssigtes Phenol als Mischung mit 10 % Wasser verwendet. Frisch hergestelltes Phenol ist ein farbloser Feststoff und verfärbt sich schnell in Richtung rosa-braun bei Anwesenheit von Verunreinigungen, vor allem von Eisen oder Kupfer. Phenol ist hoch giftig und die Expositionsgrenzen müssen streng eingehalten werden [47].

⇒ Διμεθυλοληαρνστοφ (ΔΜΥ)
Dimethylolharnstoff (DMU)

CAS-Nr.: 140-95-4 140-95-4

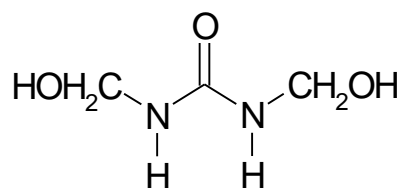
Molmasse: 94,1 g/mol
Molmasse = 94,1 g/mol

Schmelzpunkt: 40,9 °C bis 43,9 °C

Schmelzpunkt: 40,9 - 43,9 °C

Siedepunkt: 181,8 °C bis 182,0 °C

Siedepunkt: 181,8 - 182,0 °C



Löslichkeit in Wasser: 70 – 93 g/1000 ml

Dimethylolharnstoff (DMU) entsteht neben Mono- und Trimethylolharnstoff bei der schwach alkalischen Methylolierungsreaktion von Harnstoff. Bei dieser Reaktion kommt es zur nucleophilen Addition von bis zu drei Molekülen Formaldehyd an ein Molekül Harnstoff. Unter technischen Bedingungen wird mit einem Startmolverhältnis (U:F) von 1:1,8 bis 1:2,2 gearbeitet.

Katalysatoren

Als Katalysatoren für die durchgeführten Synthesen von UF- und PF-Produkten kamen Säuren wie HCl und H₂SO₄ und Basen wie NaOH zur Anwendung. Auch für die Herstellung von Vorkondensaten für die PUF-Synthese wurden Säuren und Basen verwendet.

Synthetische Ionenaustauscher wurden in dieser Arbeit ebenfalls als Katalysator verwendet [122]. Diese Ionenaustauscher bestehen aus einem dreidimensionalen, wasserunlöslichen makromolekularen Gerüst, einer Matrix. An der hochpolymeren Matrix der Austauscher sind chemisch fixierte, nicht austauschbare Ionen (Festionen) sowie zum Erhalt der Elektroneutralität heteropolar gebundene mobile, austauschfähige Ionen (Gegenionen) gebunden. Entscheidend für die chemische Wirkungsweise sind die funktionellen Gruppen. Durch deren Acidität (Kationenaustauscher) und Basizität (Anionenaustauscher) unterscheiden sich die Austauschertypen. Während Anionenaustauscher vorwiegend quaternäre, tertiäre, sekundäre und primäre Ammoniumgruppen enthalten, fungieren Sulfonat- und Carboxylatgruppen als Festionen

für Kationenaustauscher. Abhängig vom Dissoziationsgrad der immobilisierten Säure bzw. Base werden die Austauscher in stark und schwach saure Kationenaustauscher sowie stark und schwach basische Anionenaustauscher klassifiziert. Während Anionen- und Kationenaustauscher nur durch das Festion gleichen Ladungsvorzeichen monopolar funktionalisiert sind, weisen bipolare Austauschertypen sowohl positiv als auch negativ geladene funktionelle Gruppen auf.

Ionenaustauscher haben sich für eine Vielzahl von technischen Prozessen als Katalysatoren bewährt. Wichtige Anwendungen sind beispielsweise die Veretherung (Herstellung von Methyl-tert.-butylether oder tert.-Amylmethylether), die Veresterung (Acrylate, Fettsäureester) oder die Hydrierung (Alkohole aus Olefinen). Auch für die Kondensation können Ionenaustauscher eingesetzt werden. Technisch relevante Beispiele sind die Herstellung von Bisphenol A aus Phenol und Aceton (Abb. 4.4) oder die Reinigung von Phenol durch Kondensation der Nebenprodukte und anschließende Abtrennung. Je nach Anwendungszweck werden hierbei basische oder saure Ionenaustauscher verwendet.

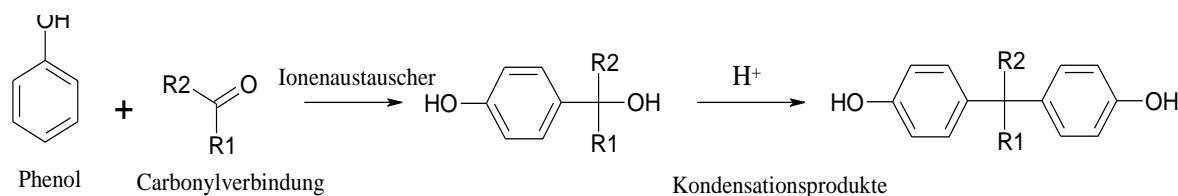


Abb. 4.4: Herstellung von Bisphenol A

In dieser Arbeit wurden schwach saure und schwach basische Ionenaustauscher verwendet. AMBERLITE® IRC50 von ROHM AND HAAS ist ein schwach saure Kationenaustauscher. Dieser ist heute vergleichbar mit AMBERLITE® IRC86 und kann von seinen Eigenschaften wie folgt beschrieben werden:

- Matrix: Polyacryl
- Festion: Funktionelle Gruppe -COO⁻
- Gegenion: H⁺
- Aussehen: klare gelbe Kugeln
- Totale Kapazität: $\geq 4,10 \text{ mol/l (H}^+ \text{ Form)}$
- Feuchtigkeitsgehalt: 47 bis 53 % (H⁺ Form)
- Dichte: 1,17 bis 1,195 (H⁺ Form)
- Schüttgewicht: 790 g/l
- Korngröße: Harmonische Mittel 580 µm bis 780 µm

Betriebsbedingungen:

- Max. Betriebstemperatur: 120 °C
- Mindestschichthöhe: 700 mm
- Max. Geschwindigkeit: 50 m/h
- Regeneriermittel: HCl, H₂SO₄

Des Weiteren kam der schwach basische Ionenaustauscher AMBERLITE® IR 67 zur Anwendung.

Diese Austauscherform lässt sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen:

- Matrix: Polyacryl
- Festion: tertiäres Amin
- Gegenion: OH^-
- Aussehen: klare weiße Kugeln
- Totale Kapazität: $\geq 4,10 \text{ mol/l}$ (OH^- -Form)
- Feuchtigkeitsgehalt: 56 % bis 64 % (OH^- Form)
- Dichte: 1,030 bis 1,090 (OH^- -Form)
- Schüttgewicht: 700 g/l
- Korngröße: Harmonische Mittel 500 μm bis 750 μm

Betriebsbedingungen:

- Mindestschichthöhe: 700 mm
- Mindestkontaktzeit: 30 min
- Regeneriermittel: NaOH

4.1.2 Industrielle hergestellte UF- und PF-Klebstoffe

Es wurden charakteristische Kennwerte von Klebstoffen, die auf dem freien Markt erhältlich sind, charakterisiert und in einer Datei erfasst. Die Kennwerte dienen zum Vergleich gegenüber dem synthetisierten Phenol-Harnstoff-Formaldehydkondensat (PUF). Für die Untersuchungen wurden Harnstoff-Formaldehyd (UF)-Klebstoffe, Phenol-Formaldehyd (PF)-Klebstoff und harnstoffmodifizierte Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF+U) von den aufgeführten Firmen bezogen worden. Die Proben haben die folgende Bezeichnung.

UF-Klebstoffe

Leuna 4545, Leuna 4549	<i>Fa. Atofina, Leuna (heute Fa. Momentive)</i>
K 350	<i>Fa. BASF, Ludwigshafen</i>
Dynea A, Dynea B	<i>Fa. Dynea, Krems Österreich</i>

PF + U Klebstoff

Dynea H, Dynea K	<i>Fa. Dynea, Krems Österreich</i>
HW 2500	<i>Fa. Bakelite, Iserlohn (heute Fa. Momentive)</i>

PF-Klebstoff

Dynea I	<i>Fa. Dynea, Krems Österreich</i>
HW 1279, HW 2506	<i>Fa. Bakelite, Iserlohn (heute Fa. Momentive)</i>

Es wurden pH-Wert, Feststoffgehalt, Formaldehydgehalt, Molverhältnis, Viskosität und Gelzeit bei allen Klebstoffen bestimmt. Der Alkaligehalt wurde bei den Phenolharz-Klebstoffen und der Stickstoffgehalt bzw. Harnstoffgehalt bei den Harnstoffharzen und den harnstoffverstärkten Phenolharzen bestimmt bzw. berechnet. Polymeranalytische Untersuchungen mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie (GPC), der Infrarotspektroskopie (IR) und der thermischen Analyse (DSC) wurden bei allen Klebstoffsystemen durchgeführt.

Im Anhang sind von diesen Klebstoffen die charakteristischen Kennwerte und die Ergebnisse der polymeranalytischen Untersuchungen aufgeführt.

Im nachfolgenden Kapitel werden die Untersuchungsmethoden beschrieben.

4.2 Methoden zur Charakterisierung von Klebstoffen und Holzwerkstoffen

4.2.1 Charakteristische Kennwerte von Klebstoffen

Charakteristische Kennwerte von Klebstoffen sind Parameter, die während der Synthese und vor dem Verkauf von industriellen Klebstoffen bestimmt werden. Sie werden also sowohl während der Produktion und bei Auslieferung durch die chemische Industrie, als auch bei der Eingangskontrolle der verarbeitenden Industrie ermittelt. Die charakteristischen Kennwerte vermitteln wichtige Hinweise für die Weiterverarbeitung und definieren ein bestimmtes Eigenschafts- bzw. Qualitätsprofil. Die folgenden Verfahren sind zum Teil nicht gleichermaßen für UF- und PF-Systeme einsetzbar.

Für die Kondensationsharze sind beispielsweise die Bestimmung des Feststoffgehaltes, des pH-Wertes, der Viskosität, der Wasserverträglichkeit, der Gelierzeit, des Gehaltes an freiem Formaldehyd und des Alkaligehalt charakteristisch. Die folgenden Kennwerte sind für die einzelnen Klebstoffsysteme ermittelt worden. Zuerst werden die für beide Klebstoffsysteme gültige Untersuchungsmethoden aufgeführt. Abschließend werden die Untersuchungen, die speziell für Harnstoff-Formaldehyd-Harze und für Phenol- Formaldehydharze unterschiedlich relevant sind, dargelegt.

Die Durchführung der Untersuchungen erfolgte auf der Grundlage DIN 16 916 Teil 2 und der weiteren hier aufgeführten deutschen Normen.

Feststoffgehalt

Der Feststoffgehalt bei den wasserbasierten Systemen ermöglicht eine Aussage über den effektiven Klebstoffanteil. Ein höherer Feststoffgehalt ergibt bei gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften eine höhere Effektivität. Während seiner Bestimmung wird das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel Wasser aus dem System entfernt. 1 g der Klebstoffprobe wird in einer flachen Glasschale eingewogen und bei 120 °C für 2 h in einem Trockenschrank getrocknet. Anschließend wird die Probe bis zur Massenkonstanz im Exsikkator aufbewahrt. Die Messung erfolgte gravimetrisch und die Auswertung über die Bestimmung des Masseverlustes. Der Mittelwert wurde von fünf Wiederholungsmessungen einer Probe bestimmt.

pH-Wert-Bestimmung

Die Messung des pH-Wertes der Klebstoffsysteme erfolgte nach der DIN ISO 8975 [114]. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur $23\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ durchgeführt. Zur Kalibrierung werden Lösungen mit einem pH-Wert zwischen 3,5 und 11 verwendet. Entsprechend des zu erwarteten pH-Wertes wurde eine Zweipunktkalibrierung der pH-Elektrode vorgenommen.

Viskosität

Die Viskosität der Klebstoffe beschreibt wesentliche Grundeigenschaften, wie Kondensationsgrad, Verarbeitbarkeit, Fließverhalten, Benetzungsfähigkeit, Gebrauchs- bzw. Haltbarkeitsdauer usw. Die Viskosität, das heißt die Zähigkeit einer Flüssigkeit, kann auf verschiedene Arten (z.B. Auslaufbecher, Höppler-Viskosimeter, Brookfield-, Kegel-Platte- oder Platte-Platte-Rotationsviskosimeter) ermittelt werden [115].

Der Einfluss der Molmasse von Klebstoffen auf die Viskosität ist abhängig vom chemischen und physikalischen Aufbau der Moleküle. Bei Klebstoffen handelt es sich im Allgemeinen um nicht-newtonsche Flüssigkeiten. Hierbei zeigt die Viskosität, je nach Klebstoff, eine Abhängigkeit von der auftretenden Scherrate. Außerdem existiert eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, die eine genaue Temperierung der Probe notwendig macht. Die Bestimmung erfolgt in Anlehnung an die DIN EN 12092-02 mit einem Rotationsviskosimeter (DSR 200, FA. RHEOMETRICS) mit einer Platte-Platte-Geometrie (40 mm, 0,25 mm Spaltbreite) bei einer Scherrate von 1000 s^{-1} und einer Temperatur von 25 °C [116].

Die nachfolgenden Untersuchungen sind vorrangig für die Harnstoffformaldehydharze.

Gelierzeit

Die Gelierzeit bei UF-Klebstoffen wird zur Einschätzung der Reaktivität eingesetzt. Die Gelierzeit nach DIN 16 945 gibt einen Anhaltspunkt über die Zeitspanne zwischen der Zugabe des Härters zum Klebstoff, bzw. dem flüssigen Zustand des Klebstoffes bis zum Erreichen des Gelzustandes. Die Temperatur ist ein wesentlicher Einflussfaktor. Die vollständige Aushärtung der Klebstoffe erfolgt weit nach dem Erreichen des Gelzustandes. Die Gelzeitbestimmung gibt eine relative Aussage über die Reaktivität des Klebstoffsystems. Diese Methode ist damit eine Alternative zur Bestimmung des Aushärtungsverlaufs mittels Rheologie und Thermischer Analyse. Es können alle Einflüsse auf die Gelierzeit von Klebstoffen, wie die Art und Menge der Härter, Beschleuniger, Inhibitoren, Füllstoffe, Pigmente und der Einfluss der Temperatur untersucht werden. Durch die Gelierzeit wird die Reaktionsfähigkeit des Klebstoffes beurteilt. Die Gelierzeit wird häufig auch manuell ermittelt und wird subjektiv durch die ausführende Person beeinflusst. Außerdem gibt es verschiedene Methoden zur Ermittlung der Gelierzeit. In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe des Rheometers und des Gel Timers die Gelierzeit von Harnstoffharzen bestimmt.

Bestimmung mittels Rheologie

Bei Ermittlung der Gelierzeit im Viskosimeter wird die Klebstoffprobe kurz vorher mit dem Härter (40%ige Ammoniumsulfatlösung) versetzt. Die Bestimmung erfolgt mit der gleichen Geometrie wie bei der Bestimmung der Viskosität. Das Viskosimeter führt eine 1-Hz-Schwingung aus. Am Anfang der Messung beträgt die Messtemperatur 25 °C , es folgt ein Temperaturanstieg auf 90 °C mit konstanter Heizrate. Diese Temperatur-Rampenmethode zeigte in Wiederholungsmessungen eine hohe Reproduzierbarkeit des Temperaturanstiegs im Messspalt.

Bestimmung mittels Geltimer

Die Bestimmung der Gelzeit beim Harnstoffharz erfolgte in Anlehnung an DIN 16945 und DIN 16916 mit Hilfe eines Geltimers. Hierfür werden die Harnstoffharze mit einer 40%igen Ammoniumlösung versetzt, so dass die Härterkonzentration im Klebstoff bei 2,5% (Feststoff Härter / Feststoff Klebstoff) liegt. Danach wird die Probe (etwa 10 g) in einem Reagenzglas in einem Heizblock von 90 °C gestellt und mit einem Messstempel solange gerührt, bis es zum Gelieren des

Harnstoffharzes kommt. Der Hubzyklus betrug standardmäßig nach DIN16945 10 Sekunden. Beim Erreichen des Gelierpunktes wurde die Zeitmessung mittels Mikroschalter durch das Hochziehen des Reagenzglases gestoppt. Es erfolgte eine Dreifachbestimmung der Proben.

Freier Formaldehyd

Der freie Formaldehyd wird nach dem Sulfid-Verfahren (DIN 16746) bestimmt. Hierbei wird der Formaldehyd mit Natriumsulfid-Lösung zu Hydroxymethansulfonat umgesetzt. Der Natriumsulfid-Überschuß wird mit Iod-Lösung zurücktitriert. Das Hydroxymethansulfonat wird anschließend durch Zugabe einer Natriumcarbonat-Lösung zersetzt und das dabei wieder freiwerdende Natriumsulfid mit Iod-Lösung titriert.

Gesamtformaldehyd

Die Ermittlung des Gesamtformaldehyds eines Harnstoff-Formaldehyd-Harzes erfolgt als Mittelwert einer Dreifachbestimmung. Ca. 0,1 g UF-Klebstoff werden in einem Kjeldahlkolben eingewogen und mit 25 ml halbkonzentrierter Phosphorsäure versetzt. Die Aufschlusslösung wird in der Wasserdampfdestillationseinheit der FA. GERHARDT (Vapodest) destilliert (450 s). Als Vorlage wird dest. Wasser in einem 250 ml Kolben verwendet. Nach der Destillation wird mit dest. Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut geschüttelt. Die Lösung wird 1:10 verdünnt.

10 ml der verdünnten Probelösung werden mit 10 ml einer 20 %igen Ammoniumacetatlösung (200 g Ammoniumacetat in 1 l Wasser) und 10 ml Acetylacetonlösung (4 ml in 1 l Wasser) in einer 50 ml-Flasche versetzt. Die Flasche wird verschlossen, geschüttelt und für 15 min in einem Wasserbad bei 40 °C erwärmt. Die grünlich-gelbe Lösung wird geschützt vor Licht etwa 1h aufbewahrt. Die Absorption dieser Lösung wird bei einer Wellenlänge von 412 nm mit einem UV-Spektrometer bestimmt. Der Blindwert wird zur Hintergrundkorrektur des Spektrometers verwendet.

In Anwesenheit von Ammoniumionen reagiert Formaldehyd mit Acetylaceton unter Bildung von Diacetyldihydrolutidin (DDL). Die Reaktionsgleichung ist in der Abbildung (Abb. 4.5) aufgeführt. Diacetyldihydrolutidin zeigt sein Absorptionsmaximum bei 412 nm.

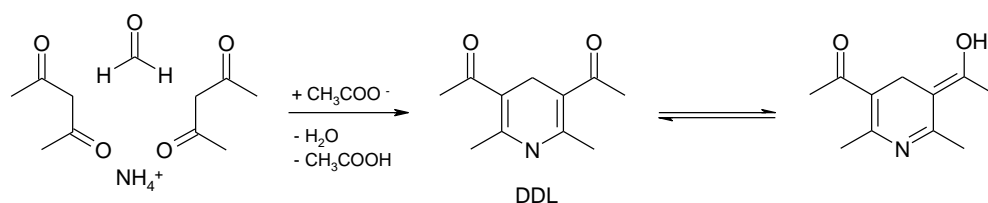


Abb. 4.5: Reaktion von Acetylaceton mit Formaldehyd

Der Gesamtformaldehyd wird über die Formel der folgenden Gleichung berechnet.

Berechnung des Formaldehydgehaltes:

$$\text{Formaldehydgehalt [\%]} = \frac{E \times F \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \times F_v \times D_v[\text{l}] \times 100\%}{\text{Einwaage}[\text{mg}]}$$

mit: F_v : Verdünnungsfaktor
 D_v : Destillationsvolumen [l]
 E : Extinktion bei 412 nm der Probenlösung
 F : Kalibrierfaktor (Korrelation zwischen Formaldehyd und Extinktion)

Stickstoffbestimmung:

Die Proben werden nach Zusatz eines Katalysators in konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Dabei werden die Stickstoffverbindungen zu Ammoniak umgesetzt und dieser reagiert mit der Schwefelsäure zu Ammoniumsulfat. Aus der Aufschlusslösung wird durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung das gebildete Ammoniak durch Wasserdampfdestillation ausgetrieben und in Salzsäure aufgefangen. Die nicht verbrauchte Salzsäure wird mit Natriumhydroxid titriert.

0,5 g der Klebstoffprobe werden in die Kjeldahl-Kolben eingewogen. Dazu werden 2 Kjeldahl-Tabs (MERCK, 1.16469.0250) und 15 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben. Im Aufschlussblock werden die Proben ca. 30 min bei 150 °C bis 230 °C (~ Stufe 2) erhitzt. Bei ca. 400 °C (~ Stufe 7) wird die Lösung so lange gekocht, bis die Lösung klar ist. Anschließend wird die Lösung abgekühlt und mit ca. 30 ml dest. Wasser vorsichtig verdünnt. Die Aufschlusslösung wird unter manueller behutsamer Zugabe von 50 %iger Natronlauge in der Wasserdampfdestillationseinheit der FA. GERHARDT (Vapodest) destilliert (540 s). Als Vorlage werden 25 ml 0,5 M Salzsäure verwendet. Die nicht verbrauchte Salzsäure wird mit 1 M Natronlauge zurücktitriert. Die Auswertung erfolgt durch Interpolation auf pH 7. In gleicher Weise wird der Blindwert ohne Probenmaterial bestimmt. Die Formel zur Berechnung des Stickstoffes und des Harnstoffes werden über die folgenden Gleichungen beschrieben.

Formel zur Stickstoffbestimmung:

$$\text{Stickstoff [\%]} = \frac{c \times (V_{BLW} - V_{Probe}) \times A_R \times 100\%}{E}$$

mit : c : Stoffmenge der NaOH [mol/l]
 V_{BLW} : Verbrauch Maßlösung [l]
 V_{Probe} : Verbrauch Maßlösung [l]
 $A_R(N)$: relative Atommasse von Stickstoff [g/mol]
 E : Einwaage (Probe) [g]

Formel zur Harnstoffberechnung:

$$\text{Harnstoff [\%]} = \frac{N [\%] \times M_R(\text{Harnstoff})}{A_R(\text{Stickstoff})}$$

mit: $M_R(\text{Harnstoff})$: 60 g/mol
 $A_R(\text{Stickstoff})$: 2 x 14 g/mol (Zahl der Stickstoffatome im Harnstoffmolekül)

Berechnung des Molverhältnisses

Aus den bestimmten und berechneten Werten des Stickstoffgehaltes und des Gesamtformaldehydes ergibt sich das Molverhältnis als U:F nach folgenden Formeln:

$$U \text{ (Molanteil von Harnstoff)} = \text{Harnstoffgehalt [\%]} \cdot M_R \text{ (Harnstoff)}$$

$$F \text{ (Molanteil von Formaldehyd)} = \text{Formaldehydgehalt [\%]} \cdot M_R \text{ (Formaldehyd)}$$

Bestimmung des Alkaligehaltes

Bei der Herstellung von PF-Klebstoffen und bei der Synthese des PF-Vorkondensates wird als Katalysator Natriumhydroxid („Alkali“) verwendet. Das Alkali bewirkt die Umwandlung des Phenols in Phenolat-Ionen. Die Bildung des Phenolat-Ions ist die Voraussetzung für die Kondensation und hat gleichzeitig Einfluss auf die Eigenschaften des Klebstoffsystems. Zur Bestimmung der Alkalität wird die Klebstoffprobe in einem Alkohol-Wasser-Gemisch gelöst. Die Alkalität wird durch potentiometrische Titration bestimmt und als Natriumhydroxid berechnet.

Dazu werden 10 g der Probe in einem 250 ml Becherglas eingewogen und in 100 ml Alkohol-Wasser-Gemisch (v/v= 1:1) gelöst. Anschließend wird mit Schwefelsäure titriert und der Potentialverlauf ermittelt. Der Massegehalt an Alkali (Natriumhydroxid) in % errechnet sich nach der Gleichung:

Formel zur Bestimmung des Alkaligehaltes:

$$\text{NaOH [\%]} = \frac{A \cdot 0,04 \cdot 100\%}{B}$$

mit: A: Verbrauch [ml] Schwefelsäure 0,5 mol/l bis zum Wendepunkt
 B: Einwaage Klebstoff [g]

4.2.2 Polymeranalytische Charakterisierungsmethoden

Für die Untersuchungen der Klebstoffsysteme, der Vorkondensate und der Monomere sowie zum versuchten Nachweis eines PUF-Kondensates wurden die GPC, die ^{13}C -NMR-Spektroskopie, die MALDI-TOF-Spektrometrie, die IR-ATR-Spektroskopie und die Differenzscanning-Kalorimetrie eingesetzt.

Gelpermeationschromatographie

Die Proben wurden für die Gelpermeationschromatographie (GPC) wie folgt vorbereitet. Die UF- und PF/U-Klebstoffe sowie die PUF-Kondensate werden zunächst durch Gefrieretrocknung auf den reinen Polymerkörper reduziert. Nach erfolgter Trocknung werden ca. 200 mg der Probe in 1 ml bis 4 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) aufgelöst. Nach vollständiger Auflösung der Probe wird mit Dimethylformamid (DMF) auf 10 ml aufgefüllt. PF-Klebstoffe werden in 10 ml DMF gelöst. Danach wird die Probe mit Hilfe eines Spritzenvorfilters (0,45 μm , PTFE-Membran, FA. ROTH) filtriert und in Probenvials abgefüllt.

Die verwendete GPC-Anlage wird mit der folgenden Aufzählung beschrieben:

- Laufmittel: Dimethylformamid (MALLINCKRODT-BAKER), 0,1 m LiCl
- Spülmedium: reines Dimethylformamid (MALLINCKRODT-BAKER), Laufmittelvorbereitung Filtration, automatische Entgasung SCM 400 (FA. SPECTRA-PHYSICS)
- Pumpe: Gradientenpumpe SP 8800 (Fa. Spectra-Physics), isokratisch betrieben, Fluss 1 ml/min, max. Druck 150 bar, durchschnittlicher Gegendruck 110 bar
- Autosampler: inkl. Säulenofen AS 3000 (FA. THERMO SEPARATION PRODUCTS), Rheodyne-Ventil, Probenaufgabeschleife, 100 µl, variables Probenaufgabevolumen 10 µl- 100 µl, Push-Loop™ Betrieb, Probentabletttemperatur 30 °C, Säulenofentemperatur 80 °C
- Trennsäulen: Vorsäule PLgel 5 µm, 1 Trennsäule PLgel 5 µm 50 Å, 1 Trennsäule PLgel 5 µm 103 Å (alle Polymer Laboratories)
- Detektor 1: RI-Detektor SE-61 (FA. SHODEX)
- Detektor 2: UV-Detektor Spectra-Focus (FA. SPECTRA-PHYSICS), $\lambda = 287$ nm
- Auswertung: WinGPC 4.0 (FA. HS, OBER-HILBERSHEIM)

Zur Kalibrierung für die Untersuchungen von UF-Klebstoffen wurden verschiedene Harnstoffderivate verwendet, die durch Synthese in der Arbeit von Grunwald hergestellt worden sind [48] und nach dem Ansatz von LUDLAM und KING verwendet werden [117]. Die Kalibrierung der höheren Molmassen erfolgte durch Verwendung käuflicher Polyethylenglycolstandards (PEG; FA. PSS, FA. TOSHAAS). Eine Übersicht aller verwendeten Kalibriersubstanzen für gelchromatographische Untersuchungen von UF-Klebstoffen sind in der Tab. 4.1 aufgeführt.

Tab. 4.1: GPC-Kalibriersubstanzen für UF-Klebstoffe

Namen	Molmasse [g/mol]	Retentionszeit [min]
Harnstoff (U)	60	16,09
Monomethylolharnstoff (MMU)	90	15,75
Dimethylolharnstoff (DMU)*	120	15,63
Methylendiharnstoff (MDU)*	132	15,54
Monomethylolmethyldiharnstoff (MMMDU)*	162	14,94
Dimethylolmethyldiharnstoff (DMMDU)*	192	14,89
Dimethylentriharnstoff (DMTU)*	204	15,13
Trimethylentetraharnstoff (TMTtU)*	276	14,91
PEG	466	14,75
PEG	824	13,70
PEG	1283	13,16
PEG	2510	12,19
PEG	4838	11,41

Namen	Molmasse [g/mol]	Retentionszeit [min]
PEG	9207	11,02
PEG	15997	10,69
PEG	55920	10,24
PEG	98929	10,11

Zur Kalibrierung der GPC für PF-Klebstoff und PF+U Klebstoffe wurden käufliche Phenolderivate (FA. ALDRICH) und für höhere Molmassen wurden Polyethylenglycole- (FA. PSS, FA. TOSHAAS) und Polystyrolstandards (FA. PSS, FA. WYATT) verwendet. Eine Übersicht der verwendeten Kalibriersubstanzen zeigt Tab. 4.2.

Tab. 4.2: GPC-Kalibriersubstanzen für PF-Klebstoffe und PF+U-Klebstoffe

Namen	Molmasse [g/mol]	Retentionszeit [min]
Phenol	94	20,23
2-Hydroxydiphenylmethan	184	20,17
4-Hydroxydiphenylmethan	184	20,14
4-Methoxyphenol	124	20,04
3-Methoxyphenol	124	19,97
2-Hydroxymethylphenol	124	19,12
4-Hydroxymethylphenol	124	18,82
PEG	970	17,11
PEG	2010	15,74
PEG	3120	14,94
PEG	6240	13,74
PEG	12000	12,74
PEG	23000	12,36
PEG	40000	12,02
PEG	140000	11,71
PS	200000	11,55
PEG	250000	11,57

Zur Erstellung der Kalibrierkurve für PUF-Kondensate wurden sowohl Phenol und Harnstoffderivate sowie PEG und PS-Standards (Fa. PSS) verwendet. Die erstellte Kalibrierfunktion wurde mit den folgenden Substanzen ermittelt (Tab. 4.3).

Tab. 4.3: GPC-Kalibriersubstanzen für PUF-Kondensate

Namen	Molmasse [g/mol]	Retentionszeit [min]
Phenol	94	20,23
4-Hydroxydiphenylmethan	184	20,14
4-Methoxyphenol	124	20,04
2-Hydroxymethylphenol	124	19,12
Harnstoff (U)	60	16,09
Monomethylolharnstoff (MMU)	90	15,75
Dimethylolharnstoff (DMU)*	120	15,63
Methylendiharnstoff (MDU)*	132	15,54
Monomethylolmethylendiharnstoff (MMMDU)*	162	14,94
PEG	2010	15,74
PEG	3120	14,94
PEG	6240	13,74
PEG	12000	12,74
PEG	40000	12,02
PEG	140000	11,71
PS	200000	11,55
PEG	250000	11,57
PS	900000	11,17

Kernresonanzspektroskopie (^{13}C -NMR)

Für die kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen (^{13}C -NMR) werden 200 mg der gefriergetrockneten Klebstoffproben in 1 ml DMSO- d_6 (FA. SIGMA-ALDRICH) gelöst. Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte auf einem 400 MHz NMR-Spektrometer der Firma Bruker. Als interner Standard dient DMSO- d_6 . Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden ^1H -breitbandentkoppelt aufgenommen. Ein DEPT-135 Spektrum vereinfachte die Signalzuordnung.

Von den untersuchten Proben wurden ^1H -, ^{13}C - Spektren und ^{13}C -DEPT 135-Spektren angefertigt. Für den Nachweis der Bindungsbildung zwischen Harnstoff, Phenol und Formaldehyd wurden in Zusammenarbeit mit dem NMR-Laboratorium der Technischen Universität Braunschweig unter Leitung von Prof. Dr. Ernst die ^{13}C -NMR-Analytik optimiert. Die Zuordnung der spektroskopischen Signale für PUF-Copolymere wurde mit Hilfe eines zentralen Rechen- und Auswerteprogramms der Technischen Universität Wien (CSEARCH- Server) von Prof. W. Robien durchgeführt.

Um eine hohe Reproduzierbarkeit der Auswertung zu erreichen, wurden die FID- Rohdaten (freier Induktionszerfall = free induction decay) mit Hilfe eines Computerprogramms (MestRe-C, 1999) ausgewertet. Das Programm ermöglicht die Fourier-Transformation, Phasen-Korrektur, Basislinienkorrektur, Referenz-Signal-Festlegung und Integration mit festen Grenzen.

Die Strukturelemente und ihre Zuordnung im NMR der PF-, UF- und PUF-Klebstoffe werden im Ergebnisteil dieser Arbeit (Kaptitel) eingehend erläutert und diskutiert.

MALDI-TOF

Die *MALDI-TOF Untersuchung* der Proben erfolgte am DEUTSCHEN KUNSTSTOFF INSTITUT in Darmstadt in der Abteilung Analytik unter der Leitung von PROF. DR. H. PASCH. Die Proben werden in einer Mischung aus Aceton und Essigsäure aufgelöst (4 mg/ml). Als Matrix wird 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) verwendet. Von der Matrix wird eine Lösung in Tetrahydrofuran (THF) mit einer Konzentration von 10 mg/ml hergestellt. Je 10 µl der Ausgangslösungen werden miteinander vermischt und 2 µl dieser Lösung auf den Probenhalter pipettiert. Das Lösungsmittel wird an der Luft verdampft, so dass am Ende die in der Matrix eingebettete Ausgangsprobe in fester Form vorliegt. Die Proben werden in einem MALDI Kompact 4 Gerät der FA. KRATOS ANALYTICAL vermessen. Das Spektrometer ist mit einem Stickstofflaser (337 nm, 3 ns Pulsbreite) und einem Flugzeitanalysator ausgestattet. Die Massenspektren werden im positiven Reflektionsmodus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV erhalten. Es werden 100 Scans addiert, um ein vollständiges Spektrum zu erhalten.

IR-Spektroskopie

Für die *IR-spektroskopische Charakterisierung* der Klebstoffproben wurde das Gerät NICOLET IMPACT 410 mit ATR-Durasample IR II der FA. THERMO NICOLET verwendet. Die eingesetzte Software trägt die Bezeichnung omnic version 6,0a.

Thermische Analyse

Thermische Analyse (TA) bezeichnet eine Gruppe von Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz bzw. eines Substanz-und/oder Reaktionsgemisches als Funktion der Temperatur oder Zeit gemessen werden, während die Substanz einem geregelten Temperaturprogramm unterworfen wird (nach ICTA bzw. DIN 51005). Zu den wichtigsten Thermischen Analysenverfahren gehört die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, engl. Differential Scanning Calorimetrie). Mit dieser Methode ist es möglich, charakteristische Temperaturen, wie Schmelztemperatur und Glasübergangstemperatur zu ermitteln und kalorischer Größen wie Wärmekapazität, spezifische Wärme zu bestimmen, sowie Aushärtungsvorgänge zu beschreiben.

Die *DSC-Untersuchungen* wurden mit der DSC820 der FA. METTLER-TOLEDO GMBH durchgeführt. Die Proben wurden bei einer Einwaage von 8-16 mg in Mitteldrucktiegeln aus Edelstahl eingebracht und luftdicht verschlossen. Die Analyse erfolgte in einem Temperaturbereich von 0 bis 250 °C mit einer Heizrate von 10 K/min.

4.2.3 Bestimmung von charakteristischen Kennwerten von Holzwerkstoffen

Im Rahmen dieses Abschnittes wird auf die relevanten Prüfmethoden einer Spanplatte eingegangen. Der synthetisierte PUF-Klebstoff wurde zu einer einschichtigen Spanplatte verarbeitet. Die Spanplatte wurde nach der Fertigung, abgekühlt und in Prüfkörper zerschnitten. Der Zuschnittplan für die Probenplatten ist in der Abbildung (Abb. 4.6) aufgezeigt. Die Prüfkörper mit den Maßen 50mm x 50 mm sind für die Bestimmung der Querkzugfestigkeit (Q), zur Untersuchung für die Dickenquellung (D) und für die Bestimmung der Rohdichte (R) verwendet worden. Die Biegeprüfung (B) wurde nicht durchgeführt. Die Prüfkörper zur Bestimmung des

Formaldehydgehaltes und der Feuchte wurden aus den Rückstellmuster (R oder S) mit den Maßen 25mm x 25 mm gefertigt. Die schraffierten Proben wurden als Rückstellproben eingelagert.

B	B	Q		B	S	B	D	B	B
		D	R		Q		S		
		S			D		Q		
		Q	R		S		D		
		D			Q		S		
		S	R		D		Q		
		Q			S		D		
		D			Q		S		

Abb. 4.6: Zuschnittplan von Probekörpern zur Bestimmung von Materialkennwerten von Holzwerkstoffen

Die Lagerung erfolgte bis zur Massenkonstanz bei 20°C und einer relativen Luftfeuchte von 65% in einem Klimaschrank. Es wurden an den einschichtigen Spanplatten orientierend folgende mechanische und chemische Kennwerte bestimmt.

- Querkzugfestigkeit nach DIN EN 319,
- Dickenquellung mit Wasseraufnahme nach DIN EN 317
- Formaldehydwert nach der Perforatormethode DIN EN 120
- Rohdichte EN 323
- Feuchte EN 322

Querkzugfestigkeit

Die Verleimung der Proben mit den Buchenholzjochen für die Querkzugfestigkeiten erfolgte mit Phenolharzen. Nach der Vorbereitung der Proben für die Messung wurden die Prüfkörper nochmals klimatisiert. Die Zugfestigkeit senkrecht zur Plattenebene wird durch einen gleichmäßigen Zug an den Prüfkörperenden bis zum Bruch bestimmt (Abb. 4.7). Nach DIN EN 319 wird durch das Verhältnis der Bruchkraft zur Querschnittsfläche des Prüfkörpers berechnet.

$$f_t = \frac{F_{max}}{a \cdot b}$$

mit: f_t : Zugfestigkeit [N/mm²]
 F_{max} : Bruchkraft in [N]
 a, b : Länge und Breite des Prüfkörpers [mm]

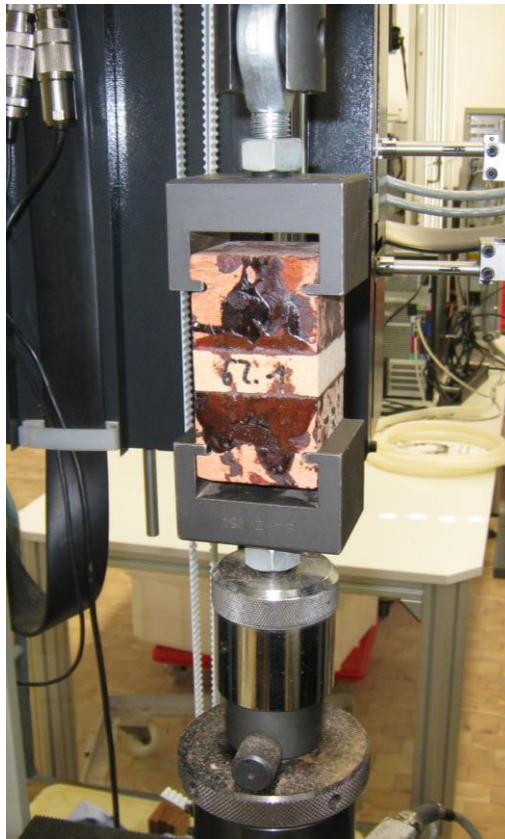


Abb. 4.7: Zugmaschine zur Ermittlung der Kennwerte für Querkzugfestigkeiten

Quellung und Wasseraufnahme

Die Dickenquellung und Wasseraufnahme wurde durch Messung der Zunahme der Dicke der Spanplattenkörpers nach Wasserlagerung nach EN 319 bestimmt. Die Prüfkörpermaße betragen 50 mm x 50 mm x Dicke. Die Messung der Dicke erfolgte vor Wassereinlagerung (24 h) und nach 2 h. Es wurden fünf Wiederholungen durchgeführt. Die Angabe der Massenzunahme erfolgte in %.

Die Quellung der Dicke wird nach folgender Formel berechnet

$$G_t = \frac{t_2 - t_1}{t_1} \cdot 100$$

mit:	G _t :	Quellung [%]
	t ₁ :	Dicke des Prüfkörpers vor der Wassereinlagerung [mm]
	t ₂ :	Dicke des Prüfkörpers nach der Wassereinlagerung [mm]

Formaldehydgehalt nach der Perforatormethode

Die Formaldehydkennwerte von Holzwerkstoffen können nach der Flaschenmethode nach DIN EN 717-3 und der Perforator-Methode nach DIN EN 120 ermittelt werden. Hier wurde die Perforatormethode verwendet.

Dazu werden ca. 100 g des Prüfkörpers (25 mm x 25 mm x Dicke) auf 0,1 g genau in den Rundkolben einer Perforatorapparatur eingewogen und 600 ml Toluol gegeben. Der Rundkolben wird an die Apparatur angeschlossen. Die Apparatur wird mit 1 l destilliertem Wasser gefüllt und ca. 2 h perforiert.

Der Formaldehydgehalt wird nach der Ammoniumacetat/Acetylaceton-Methode photometrisch bei 412 nm bestimmt. Der Perforatorwert wird in mg HCHO/100 g Probengewicht (atro) angegeben. Der Formaldehydgehalt ist feuchteabhängig und wird nach Bestimmung des Feuchtegehaltes nach DIN EN 322 auf eine Bezugsfeuchte von 6,5 % umgerechnet.

Feuchte

Die Bestimmung des Masseverlustes des Prüfkörpers zwischen seinem Zustand zum Zeitpunkt der Entnahme und seinem Zustand nach Trocknung auf Massekonstanz bei 103 ± 2 °C durch wiegen. Die Feuchte wurde mittels eines automatisch arbeitenden Infrarottrockners (Sartorius MA 100, Mettler PE360/LP) bestimmt. Die Prüfkörper (50 x50 mm) werden in einem Trockenschrank bei einer Temperatur bis zur Massenkonzanz gelagert. Nach Abkühlung im Exsikkator auf Raumtemperatur wird jeder Prüfkörper auf 0,01 g so schnell gewogen, dass eine Zunahme des Feuchtegehaltes von mehr als 0,1% verhindert wird.

Der Feuchtegehalt H jedes Prüfkörpers ist als Prozent der Masse auf 0,1% nach der folgenden Formel zu errechnen.

$$H = \frac{m_H - m_O}{m_O} \cdot 100$$

mit: m_H: Masse des Prüfkörpers der ersten Wägung nach der Probenahme [g]
 m_O: Masse des Prüfkörpers nach dem Trocknen [g]

Es wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Rohdichte

Bei den Holzwerkstoffen zeigt sich ein charakteristischer Dichtegradient über die Plattendicke. Im Normalfall zeigen sich in dem Deckschichtbereich höhere und der Mittelschicht niedrige Rohdichten. Maßgeblich wird das Rohdichteprofil von den technologischen Eigenschaften des fertigen Holzwerkstoffes und durch Faktoren während der Plattenherstellung beeinflusst.

Die Bestimmung der Rohdichte ist das Verhältnis der Masse jedes Prüfkörpers zu seinem Volumen, wobei beide Messungen bei demselben Feuchtegehalt durchgeführt werden.

Die Rohdichte \tilde{n} jedes Prüfkörpers in kg/m³ wird nach der folgenden Formel berechnet.

$$\tilde{n} = \frac{m}{a_1 \cdot a_2 \cdot d} \cdot 10^6$$

mit: m: Masse des Prüfkörpers [g]
 a₁: Länge des Prüfkörpers [mm]
 a₂: Breite des Prüfkörpers [mm]
 d: Dicke des Prüfkörpers [mm]

Die Rohdichte einer Platte ist das arithmetische Mittel der Rohdichten aller Prüfkörper, die aus derselben Platte entnommen worden sind. Dieser Wert ist in kg/ m³ auf 3 Ziffern genau anzugeben.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In diesem nachfolgenden Kapitel werden die Ergebnisse der durchgeführten Arbeit dargestellt und diskutiert.

Zur Entwicklung eines Syntheseweges für eine Cokondensation von Phenol, Harnstoff und Formaldehyd PUF-Polymeren sind folgende Arbeitspakete definiert worden.

- Entwicklung und Anwendung von analytischen Methoden für Klebstoffe
- Entwicklung der Syntheseschritte zur Herstellung eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates
- Herstellung von PUF-Klebstoff und Anwendung im Holzwerkstoffbereich

Am Anfang des Ergebnissteiles werden kommerziell erhältliche Klebstoffe, wie Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe, Phenol-Formaldehyd, sowie mit Harnstoff modifizierte Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe, chemisch und polymeranalytisch charakterisiert. Dabei werden materialspezifische Parameter von Klebstoffen, wie der Feststoffgehalt, die Gelierzeit, die Viskosität, der Gehalt an freien Formaldehyd sowie moderne Polymeranalytik wie die Gelpermeationschromatographie, die Infrarotspektroskopie, die Kernresonanzspektroskopie, die MALDI-ToF-Massenspektrometrie und die dynamische Differenzkalorimetrie ausführlich diskutiert. Die Ergebnisse sind in einer Datei im Anhang geordnet nach Klebstoffsystemen dargestellt.

Um Klebstoffsysteme im Allgemeinen zu charakterisieren, sind gezielte analytische Entwicklungen bzw. Anpassungen notwendig. In einem weiteren Teil werden die Analysenmethoden, welche zur Strukturaufklärung bei der Entwicklung einer Synthese von Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten zum Einsatz kamen mit den Ergebnissen vorgestellt und diskutiert. In den Abschnitten werden die Gelpermeationschromatographie, die Kernresonanzspektroskopie, die Thermische Differenzkalorimetrie und das Aushärteverhalten über die Bestimmung der Gelzeit und über rheometrische Untersuchungen einzeln dargestellt und diskutiert.

In einem weiteren Abschnitt werden die Synthesen für Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffsysteme beschrieben. Zuerst wurden bekannte Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe und Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe im Labormaßstab selbst hergestellt. Dies diente dem Erlernen von chemischen Verfahrensschritten in der Klebstoffsynthese. Gleichzeitig wurden praktische Erfahrungen mit dem Umgang der Stoffe Phenol, Harnstoff und Formaldehyd gesammelt. Die Beschreibung der Herstellung der Klebstoffe und ihrer Vorprodukte wurde bewusst zur besseren und damit hilfreichen Darstellung für den chronologischen Verlauf im Ergebnis- und Diskussionsteil gelassen und nicht im experimentellen Teil aufgeführt.

Ein synthetisiertes Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat wurde abschließend zur Herstellung einer einschichtigen Spanplatte verwendet. Die orientierenden Ergebnisse eines Holzwerkstoffes mit Phenol-Harnstoff-Formaldehyd Verklebung wird abschließend in diesem Kapitel ergebnisorientiert diskutiert. Das Protokoll der Holzwerkstoffherstellung im WKI-Technikum befindet sich im Anhang.

5.1 Charakteristische Untersuchungen von industriellen Harnstoff- und Phenolklebstoffsystemen

Die charakteristischen Kennwerten und Ergebnisse zu DSC und IR der untersuchten Klebstoffe sind im Anhang zusammengefasst. Die erstellte Referenzbibliothek beinhaltet vor allem die auf dem Handelsmarkt befindlichen PF-, UF- und PF/U-Klebstoffe.

Zur Entwicklung der analytischen Techniken und zu der Überprüfung wurden zunächst Standard-UF-Klebstoffe, PF-Klebstoffe und PF-Klebstoffe, die vom Hersteller mit Harnstoff versetzt wurden, untersucht.

An dieser Stelle der Arbeit soll auf die unterschiedliche graphische Darstellung innerhalb der einzelnen Analysenmethoden verwiesen werden. Durch die Entwicklung der Auswertprogramme über den doch längeren Zeitraum von der Durchführung der Untersuchungen (Praktischer Teil) dieser Arbeit bis zur Endfassung der schriftlichen Arbeit (Dissertation) konnte die Urdaten nicht mehr aufgenommen und in ihrer Ausführung der heute möglichen Darstellungsmethoden angepasst werden.

UF-Klebstoffe

Die Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe wurden chemisch und polymeranalytisch untersucht und zusammenfassend diskutiert. Einen Überblick der Untersuchungen ist nach Klebstoffsystem sortiert, im Anhang zusammenfassend aufgeführt. Es wurden MOMENTIVE LL 4545 (Leuna), MOMENTIVE LL4549 (Leuna), BASF K350 (Ludwigshafen), DYNEA A (Krems, Österreich) und DYNEA B (Krems, Österreich) untersucht. Zum Teil wurden technische Kennwerte und die chemische Zusammensetzung von den Herstellern mitgeliefert. Einige Angaben wurden dann mit den eigenen durchgeführten Analysen verglichen. Die untersuchten UF-Klebstoffe sind technische Produkte für den Einsatz in der Herstellung von Span- und Faserplatten.

Die Feststoffgehalte liegen in einem Bereich 65 und 67 %. Diese Konzentrationen des Klebstoffpolymers in der Lösung sind im technisch relevanten Bereich. Die Einstellung dieses Feststoffverhältnisses hat wirtschaftliche und technische Gründe. Beim Transport von Klebstoffen wird nicht zu viel Wasser transportiert und es liegt eine nicht zu hochviskose Dispersion vor, welche u.a. von Pumpen noch gefördert werden kann. Gleichzeitig wird die Aushärtegeschwindigkeit u.a. auch durch den Wasseranteil reduziert.

Es werden Viskositäten von 250 und 450 mPas bestimmt, welche den technischen Anforderungen für eine optimale Verdüsung und damit Verteilung auf Spänen bzw. Fasern erlaubt. Alle Klebstoffe haben einen leicht alkalischen pH-Wert. Die Einstellung des pH-Wertes erfolgt nach der sauren Kondensation in einen leicht alkalischen Bereich, da die weitere Kondensation des Klebstoffpolymers dort sehr langsam verläuft und so eine lange Lager- und Transportstabilität erreicht werden kann.

Die Gelierzeiten liegen zwischen 60 und 80 s. Mit diesen Gelierzeiten lassen diese doch sehr reaktiven Klebstoffsysteme eine schnelle Vernetzung in der Heißpresse auch in der Span- und Faserplattenmitte zu.

Die Gehalte an freien Formaldehyd sind mit bis zu 0,02 % sehr niedrig. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei optimaler Verwendung die Herstellung von Span- und Faserplatten der Emissionsklasse E1 oder niedriger möglich ist.

Um die Molverhältnisse der untersuchten UF-Klebstoffe zu bestimmen, wurden der Stickstoffgehalt und der Formaldehydgehalt und daraus dann das Molverhältnis ermittelt. Die Molverhältnisse (U:F) liegen zwischen 1:0,88 und 1:1,04. Es handelt sich also um Systeme zur Herstellung von E1- oder noch formaldehydärmeren Platten.

Polymeranalytisch wurden die UF-Klebstoffe zur Strukturaufklärung und zur Charakterisierung mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie, der DSC und der Infrarotspektroskopie betrachtet.

Die IR-Spektren zeigen typische Banden der Harnstoff-Formaldehyd Klebstoffe mit: NH- und OH-Streckschwingungen bei 3500 cm^{-1} , C=O-Carbonylschwingungen und Amidbande I bei 1650 cm^{-1} , Amidbande II bei 1500 cm^{-1} , Amidbande III bei 1300 cm^{-1} und COH bei 1000 cm^{-1} . Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen UF-Klebstoffen in der gleichen Klebstoffklasse ist durch die große Ähnlichkeit der Spektren nicht möglich. Insgesamt kann gesagt werden, dass die IR-Spektroskopie nicht empfindlich genug ist, um eine genauere Unterscheidung verschiedener UF-Klebstoffe zu ermöglichen. Als Vertreter der UF-Klebstoffklasse wurde das IR-Spektrum des Klebstoffes DYNEA A der Fa. DYNEA dargestellt (Abb. 5.1).

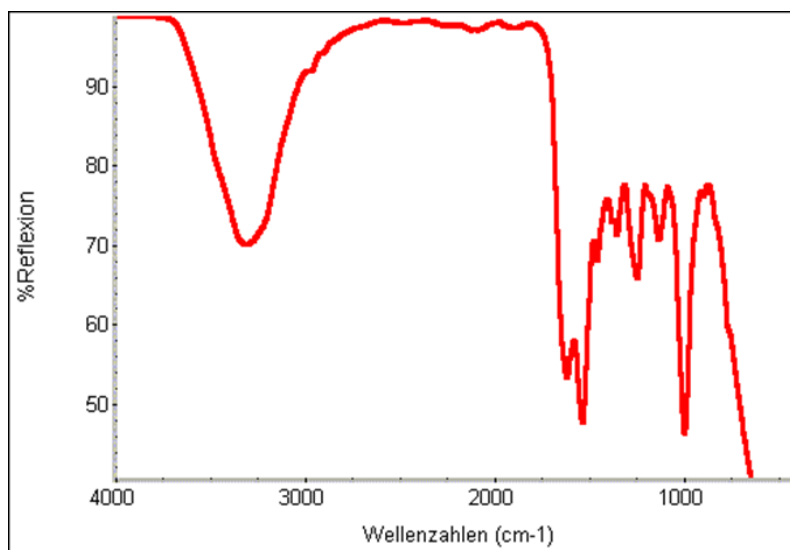


Abb. 5.1: IR-Spektrum des UF-Klebstoffes Dynea A der Fa. Dynea (Krems/ Österreich)

Die GPC-Diagramme zeigen Molekulargewichtsverteilungen mit einem hochmolekularen Anteil (Retentionszeit um 12 min), einem größeren Anteil an Oligomeren (RT um 18 min) und zwei scharfen deutlichen Signalen von Monomethylolharnstoff (RT 19 min) bzw. Harnstoff (RT 19,5 min). Die Diagramme der GPC zeigen Unterschiede zwischen den verschiedenen UF-Klebstoffen. Als Beispiel für einen Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoff wurde das Spektrum des Leimharzes Dynea A der Fa. DYNEA (KREMS, Österreich) dargestellt (Abb. 5.2). Die Ergebnisse sind Grundlage einer gezielten Entwicklung der Analytik der Gelpermetationschromatographie.

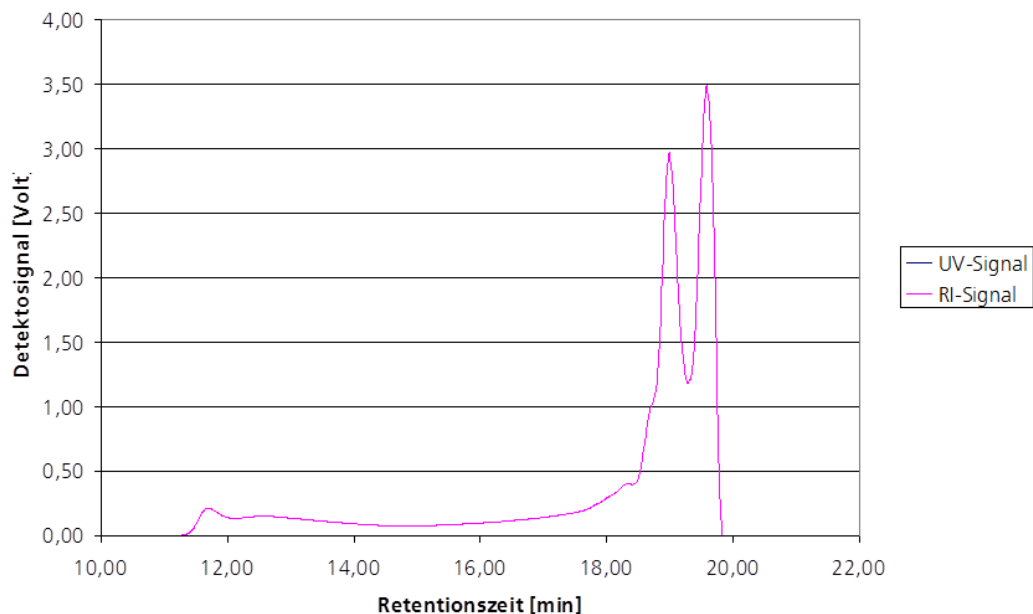


Abb. 5.2: GPC-Diagramm des UF-Klebstoffes Dynea A der Fa. Dynea (Krems/ Österreich)

Mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie ist eine Unterscheidung zwischen Klebstoffsystemen, welche freien Harnstoff und freien Monomethylolharnstoff zeigen, wie bei Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffen, gegenüber Klebstoffsystemen, in denen diese Komponenten einkondensiert wurden, möglich. Die GPC eignet sich deshalb auch als analytische Methode zur Strukturaufklärung von Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffsystemen.

Die DSC-Diagramme zeigen einen Härungsverlauf mit dem Einsetzen der exothermischen Reaktion bei 70 °C und dem Härungsmaximum bei 100 °C. Ab 150 bis 190 °C kommt es zur thermolytischen Zerstörung des Polymers, vermutlich beginnend mit der Zersetzung von Harnstoff in Ammoniak und Kohlendioxid (Abb. 5.24).

PF-Klebstoffe:

Es wurden die Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe Dynea I (Fa. DYNEA; Krems/ Österreich) und Bakelite HW 1279 (FA. MOMENTIVE, Duisburg/ Deutschland) und diskutiert.

Zum Teil wurden die technischen Kennwerte und auch die chemische Zusammensetzung von den Herstellern mitgeliefert. Diese Angaben konnten dann mit den durchgeführten Analysen verglichen werden. Die untersuchten PF-Klebstoffe sind industrielle Produkte, welche vorrangig für den Einsatz bei der Herstellung von Span- und Faserplatten genutzt werden.

Die Feststoffgehalte liegen zwischen 44 und 47 %. Diese Konzentrationen liegen in einem technisch relevanten Bereich, da höhere Feststoffgehalte zu hochviskoserer Dispersionen führen würden, welche eine Förderung der Klebstoffe in den eingesetzten Pumpen verhindert.

Es werden Viskositäten von 200 und 500 mPas ermittelt, welche ähnlich den UF-Klebstoffen eine optimale Verdüsung und Verteilung auf Spänen bzw. Fasern erlaubt. Das heißt, die Viskositäten haben eine höhere Priorität, aufgrund der technischen Anforderungen von Komponenten in der Verfahrenstechnik, u.a. Pumpen, Düsen, als der Feststoffgehalt. Die Feststoffgehalte der Klebstoffsysteme werden zur Erreichung der vorgegebenen Viskosität entsprechend angepasst.

Alle PF-Klebstoffe haben einen stark alkalischen pH-Wert von 12-13. Für den Kondensationsprozess werden stark alkalische Substanzen (NaOH) als Katalysator eingesetzt. Der Alkaligehalt liegt bei den untersuchten Klebstoffen um 8 Prozent.

Die Gelierzeit kann bei PF-Klebstoffen nicht bestimmt werden, alternativ kann die B-Zeit ermittelt werden, welche hier nicht zu Einsatz kam. Es wurden dazu die Angaben des Herstellers betrachtet. Allgemein zeichnen sich PF-Klebstoffe durch eine niedrigere Reaktivität gegenüber UF-Klebstoffen aus. Die Gehalte an freien Formaldehyd sind mit 0,2 % sehr niedrig. Es kann davon ausgegangen werden, dass bei optimaler Verwendung des Klebstoffes die Herstellung von Span- und Faserplatten mit der Emissionsklasse E1 oder niedriger möglich ist.

Die Molverhältnisse der untersuchten PF-Klebstoffe konnte aus analytischen Gründen nicht selbst ermittelt werden, da keine quantitative NMR-Untersuchung (lange Scanzeiten, Integraldarstellung) durchgeführt worden ist, sondern nur die Signale bestimmt worden sind. Das Molverhältnis (P:F) liegt nach Angaben eines Herstellers bei 1:2,4. Aufgrund der besseren Hydrolysebeständigkeit und der geringeren Reaktivität liegen die Molverhältnisse bei PF-Klebstoffen deutlich höher als bei UF-Klebstoffen.

Ebenfalls wurden bei den PF-Klebstoffen ein IR-Spektrum aufgenommen und eine GPC- sowie eine DSC-Analyse durchgeführt.

Die IR-Spektren der PF-Klebstoffe zeigen Banden einer O-H-Streckschwingung bei 3500 cm^{-1} , C=C Aromatenschwingung bei 1500 cm^{-1} und bei 1400 cm^{-1} und asymmetrische Streckschwingung C-C-O-H bei 1000 cm^{-1} . Eine Unterscheidung verschiedener PF-Klebstoffe ist, ähnlich den UF-Klebstoffen, nicht möglich. Als vertretendes Beispiel einer infrarotspektroskopischen Untersuchung eines Phenolharz-Klebstoffes wurde das Phenolharz Dynea I untersucht (Abb. 5.3).

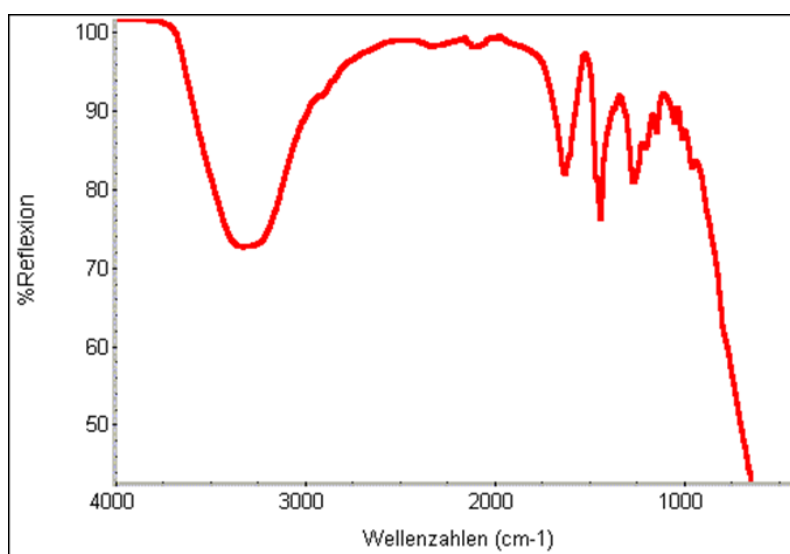


Abb. 5.3: IR-Spektrum des Phenolharzes Dynea I

Die GPC-Diagramme zeigen Molekulargewichtsverteilungen mit einem hochmolekularen Anteil (Retentionszeit um 12 min), einem größeren Anteil an Oligomeren (RT um 17 min) und nur einem sehr geringen Anteil an Monomeren oder niedermolekularen Substanzen (RT um 20 min). Freier Harnstoff oder Monomethylolharnstoff konnte, wie erwartet, in der Analyse nicht gefunden werden (Abb. 5.4).

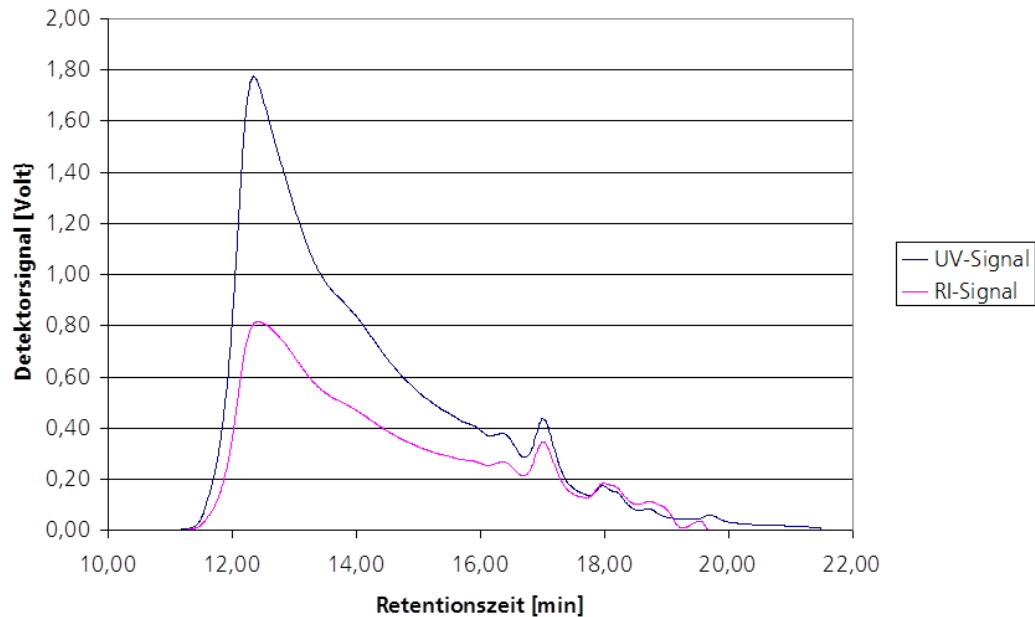


Abb. 5.4: GPC-Diagramm des Phenolharzes Dynea I

Die DSC-Diagramme zeigen einen Härungsverlauf mit dem Einsetzen der exothermischen Reaktion bei 110 °C und dem Härungsmaximum bei 150 °C. Damit tritt die Vernetzung des Phenolharzpolymernetzes erst bei deutlich höheren Temperaturen im Vergleich zu den UF-Klebstoffen auf. Auch die thermolytische Zerstörung des Polymers beginnt erst ab 170 bis 180 °C. Als vertretendes Beispiel wurde die Vernetzungsreaktion des Phenolharzes Bakelite HW 1279 mittels thermischer Analyse beobachtet (Abb. 5.25).

PF+U-Klebstoffe:

Diese Klebstoffe entstehen durch Modifizierung von Phenol-Formaldehyd-Klebstoffen mit Harnstoff, welcher meist nach der Kondensation zugegeben wird. Drei wirtschaftliche und technische Vorteile können dadurch gesehen werden:

Erstens wird die Viskosität des Klebstoffes durch die Zugabe des Monomers Harnstoff verringert, denn PF-Klebstoffe zeigen deutlich höhere Viskositäten bei gleichem Feststoffgehalt gegenüber Harnstoff-Formaldehydharzen.

Zweitens wird durch Harnstoff ein höherer Feststoffgehalt erreichbar und dadurch können die Kosten durch den Austausch des kostengünstigeren Harnstoffes gegen das deutlich kostenintensivere Phenol ersetzt werden.

Folgende PF+U-Klebstoffe Dynea H und Dynea K (Krems, Österreich) sowie Bakelite HW 2500 und HW 2506 (Duisburg) wurden untersucht und zusammenfassend diskutiert. Zum Teil wurden wiederum die technischen Kennwerte und auch die chemische Zusammensetzung von den Herstellern mitgeliefert. Diese Angaben wurden mit den durchgeführten Analysen verglichen. Die untersuchten PF+U-Klebstoffe sind technische Produkte für den Einsatz bei der Herstellung von Span- und Faserplatten.

Die Feststoffgehalte liegen zwischen 36 und 59 %. Diese Konzentrationen liegen im technischen Bereich, wie bei den Phenol- und Harnstoff-Formaldehyd-Systemen. Es ist deutlich erkennbar, dass durch die Harnstoffzugabe auch höhere Feststoffgehalte erreichbar werden als bei nicht modifizierten PF-Harzen.

Die Viskositäten werden mit 100, 600 und 800 mPas ermittelt, womit eine recht große Spannbreite gezeigt wird. Alle Klebstoffe haben einen pH-Wert von 10 bis 12, der deutlich niedriger ist als bei den reinen PF-Klebstoffen. Der daraus resultierende Alkaligehalt ist deshalb auch deutlich niedriger als bei den reinen PF-Klebstoffen. Der Alkaligehalt liegt bei den untersuchten Klebstoffen zwischen 1 und 5 % (bestimmt als NaOH).

Die Gelierzeit kann bei PF+U-Klebstoffen nicht bestimmt werden, alternativ kann die B-Zeit ermittelt werden, eine Methode, die aber hier nicht zum Einsatz kam. Allgemein zeichnen sich PF+U-Klebstoffe durch eine niedrigere Reaktivität als UF-Klebstoffe aus.

Die Molverhältnisse der untersuchten PF+U-Klebstoffe werden nasschemisch nicht selbst bestimmt, da die Klebstoffe nur unter Einsatz starker Säuren wie z.B. konz. Schwefelsäure hydrolysiert werden können. Dies führt zu einer Auflösung des Phenolringes und so können keine zu verwertende Ergebnisse zur Bestimmung des Molverhältnisses bestimmt werden. Das Molverhältnis (P:F) liegt nach Angaben der Hersteller bei 1:2,1 bis 1:2,7. Dies liegt in einem ähnlichen Bereich wie bei den PF-Klebstoffen. Zusätzlich wurde über eine Stickstoffbestimmung der Harnstoffgehalt ermittelt. Er liegt bei den untersuchten Systemen zwischen 2 und 28 %. Das Spektrum der Modifizierung von Phenolharzen mit Harnstoff ist damit sehr weit zu fassen.

Bei den PF+U-Klebstoffen wurde ein IR-Spektrum aufgenommen und eine GPC- sowie eine DSC-Analyse durchgeführt.

Die IR-Spektren der PF-Klebstoffe zeigen typische Banden mit der OH-Streckschwingung bei 3500 cm^{-1} , der $\text{C}=\text{C}$ Aromatenschwingung bei 1500 cm^{-1} und bei 1400 cm^{-1} und der asymmetrischen Streckschwingung $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H}$ bei 1000 cm^{-1} . Die Signale von Harnstoff bzw. Monomethylolharnstoff (Amidbande I bei 1650 cm^{-1} , Amidbande II bei 1500 cm^{-1} , Amidbande III bei 1300 cm^{-1}) können neben der Aromatenschwingung nachgewiesen werden.

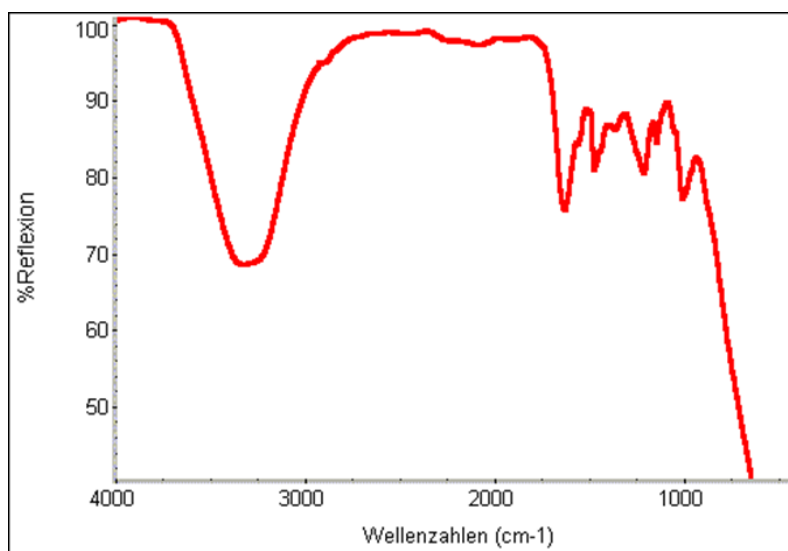


Abb. 5.5: IR-Spektrum des modifizierten Phenolharzes mit Harnstoff Dynea K

Die GPC-Diagramme zeigen typische Molekulargewichtsverteilungen mit einem hochmolekularen Anteil (Retentionszeit um 12 min), einem geringen Anteil an Oligomeren (RT um 17 min). Wiederum sehr deutlich können freier Harnstoff oder Monomethylolharnstoff wie bei den UF-Klebstoffen gefunden werden, sogar bei dem Klebstoff, der nur 2 % Harnstoff enthält (Dynea K) sind diese im RI-Signal gut erkennbar (Abb. 5.6).

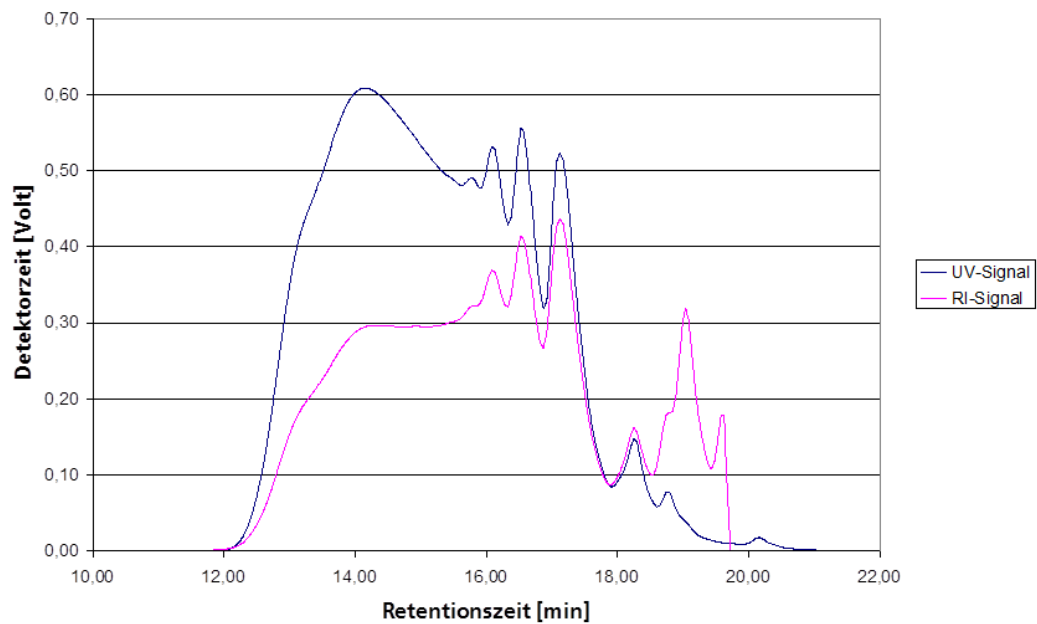


Abb. 5.6: GPC-Diagramm eines mit Harnstoff modifizierten Phenolharzes Dynea K

Die DSC-Diagramme zeigen einen typischen Härtingsverlauf von Duromeren mit einem Einsetzen der exothermen Reaktion bei 110 °C und dem Härtingsmaximum bei 150 °C. Dies ist ein ähnlicher Verlauf wie bei den reinen Phenolharzen. Der Aushärtungsverlauf der PF+U-Klebstoffe liegt bei deutlich höheren Temperaturen als bei den UF-Klebstoffen. Am Beispiel des harnstoffmodifizierten Phenolharzes HW 2500 ist der Härtingsverlauf dargestellt (Abb. 5.26).

5.2 Polymeranalytische Methoden zur Strukturaufklärung von Klebstoffen auf Basis von Harnstoff, Phenol und Formaldehyd

Neben den Bestimmungen der charakteristischen Kennwerte von Klebstoffen wurden neben der IR und der DSC, die Kernresonanzspektroskopie (NMR) und das Aushärteverhalten der Klebstoffsysteme betrachtet.

Zur Verdeutlichung der analytischen Potentiale der Methoden und der Vollständigkeit wegen, werden auch Analysen von PUF-Polymeren in die folgenden Darstellungen integriert. Die Analyse des PUF-Systems wird in Kapitel 5.3. beschrieben.

5.2.1 Die Gelpermeationschromatographie

Erst wurden einzeln die Harnstoffharze und die Phenolharze untersucht und für jedes Klebstoffsystem eine Kalibriergerade mit den entsprechenden Standards erstellt. Zur Analyse von PUF-, PF/UF, PF+U und UF/P-Systemen wurde eine Mischung der Standards aus dem UF- und PF-Klebstoffsystemen zur Erstellung der Kalibrierfunktion zusammengestellt. Zur Erstellung der Kalibrierfunktion wurden zwei verschiedene Detektoren in Kombination verwendet. Die eine Detektionsmethode beruht auf der Detektion über den Brechungsindex (engl. Refractive Index, RI), die andere über das UV-Signal. Der UV-Detektor wird hierbei auf eine Wellenlänge von 287 nm eingestellt. Werden beispielsweise zu einem PF-Klebstoff Harnstoff oder ein UF-Klebstoff zugesetzt,

so weichen die Signale des UV- und des RI-Detektors deutlich voneinander ab. Die UF-Klebstoffe bzw. Harnstoff enthalten keine UV-aktiven Gruppen und werden nur vom RI-Detektor erfasst. Dagegen zeigen Klebstoffe ein starkes UV-Signal. Während der UV-Detektor also die Molekulargewichtsverteilung des PF-Anteils wiedergibt, zeigt der RI-Detektor die gesamte Verteilung, ohne die niedermolekularen Phenole, an. In diesem Bereich liegen bei RI-Detektion die Signale von Harnstoff und Monomethylolharnstoff. Damit sind PF/UF bzw. PF+U deutlich von echten PUF-Copolymeren unterscheidbar. Eine PF/UF-Mischung ist ein Klebstoffsystem mit gleichen Massenanteilen beider Systeme, welches bei der Verklebung von Holzwerkstoffen real nicht zum Einsatz kommt.

Eine zusammenfassende Darstellung der Möglichkeiten zur Interpretation von Harnstoff, Phenol und Klebstoffsystemen sind nachfolgend aufgeführt

Ein reines UF-Formaldehydharzsystem ist nicht UV aktiv und wird deshalb nur über den RI- Detektor erfasst. In der Abbildung (Abb. 5.7) ist gut der freie Harnstoff (Retentionszeit 19,5) und der methylierte Harnstoff (Retentionszeit 18,5) zu erkennen.

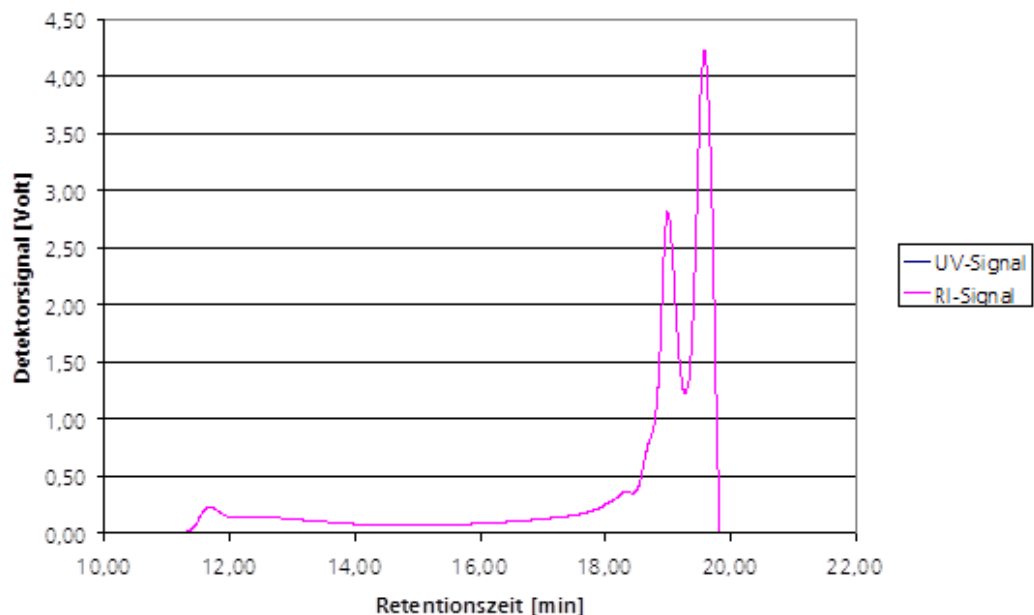


Abb. 5.7: GPC-Diagramm eines UF-Klebstoffes

Ein reines Phenol-Formaldehydharzsystem wird sowohl mit dem UV als auch mit dem RI Detektor erfasst. Das GPC-Diagramm zeigt ein PF-Klebstoff mit sehr hohen molekularen Anteilen (Abb. 5.8).

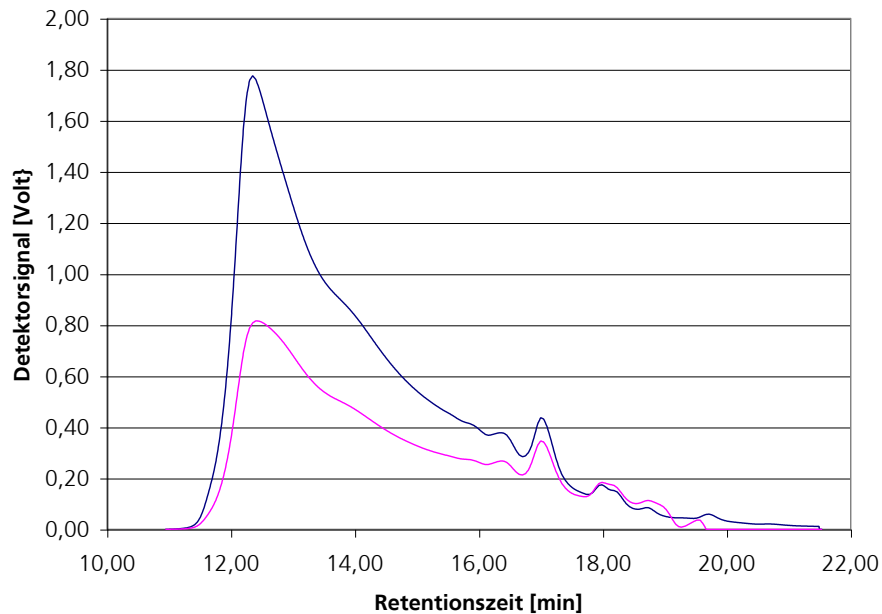


Abb. 5.8: GPC-Diagramm eines PF-Klebstoffes

Ein PF+U-System enthält eine deutliche Menge an freiem Harnstoff. Der Harnstoff ist nicht in der Klebstoffmatrix eingebunden. Es liegt ein harnstoffmodifizierter PF-Klebstoff vor. Bei einem UF/P-System werden deutliche Mengen an freiem Phenol sichtbar, welche dann vom UV-Detektor angezeigt wird (Abb. 5.9).

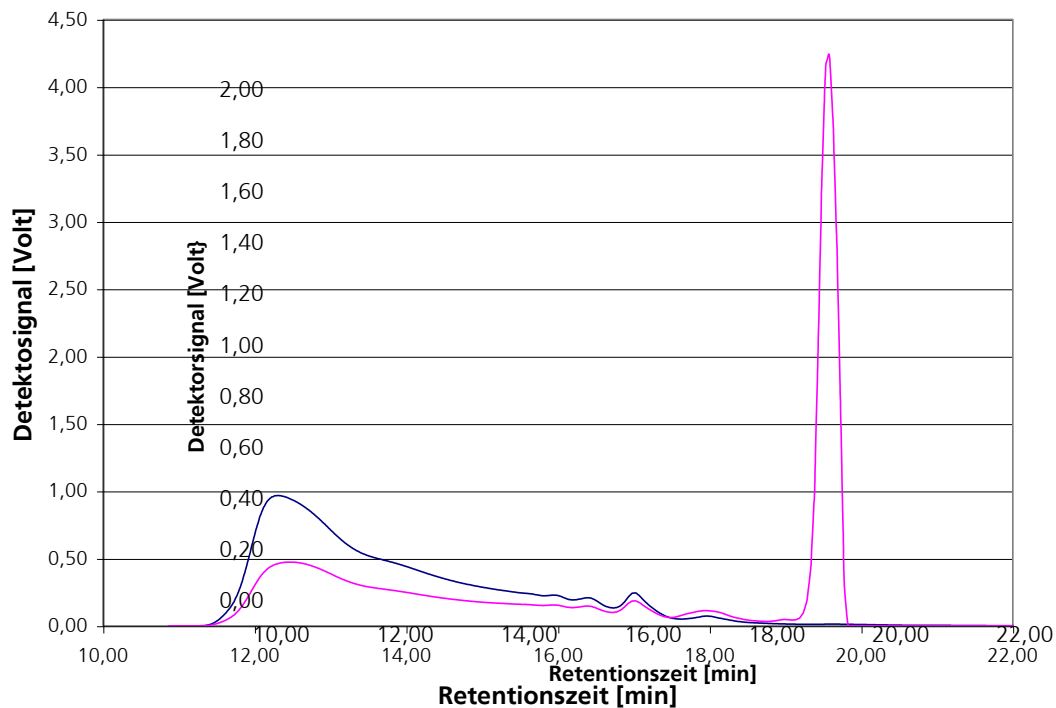


Abb. 5.9 GPC-Diagramm eines Phenol-Formaldehyd-Klebstoffes mit Harnstoff modifiziert

In der Abbildung (Abb. 5.10) ist ein Gemisch eines PF- und UF-Klebstoffes dargestellt, welches in einem Mischungsverhältnis von 1:1 zusammengegeben worden ist. Ein PF-Industrieharz mit UF-Anteilen zeigt einen ähnlichen Kurvenverlauf. Meist wird der Harnstoff bei Temperaturen unter 50 °C dazugegeben, um überschüssigen Formaldehyd abzufangen. Ein Gemisch von PF- und UF-Klebstoffsystemen enthält einen Anteil an freien Harnstoff und Monomethylolharnstoff.

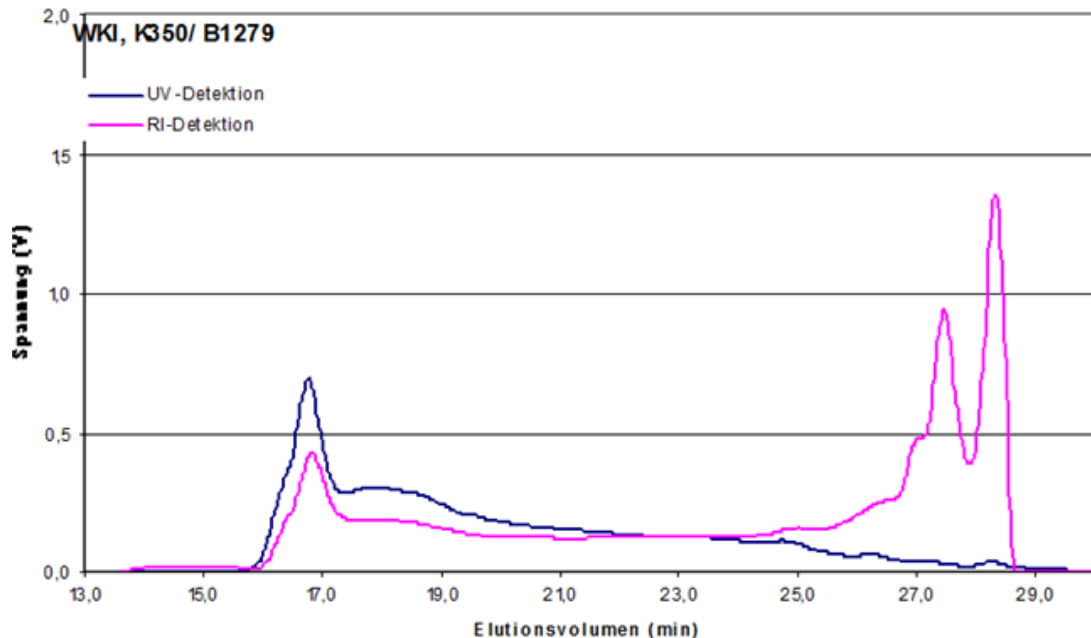


Abb. 5.10: GPC-Diagramm eines PF- und UF-Klebstoffgemisches

Ein PUF-System enthält nur wenig freies Phenol, freien Harnstoff und Monomethylolharnstoff. Die Signale beider Detektoren sind annähernd identisch, denn die Monomere werden statistisch eingebaut. Der freie Harnstoff und das freie Phenol sind erkennbar (Abb. 5.11).

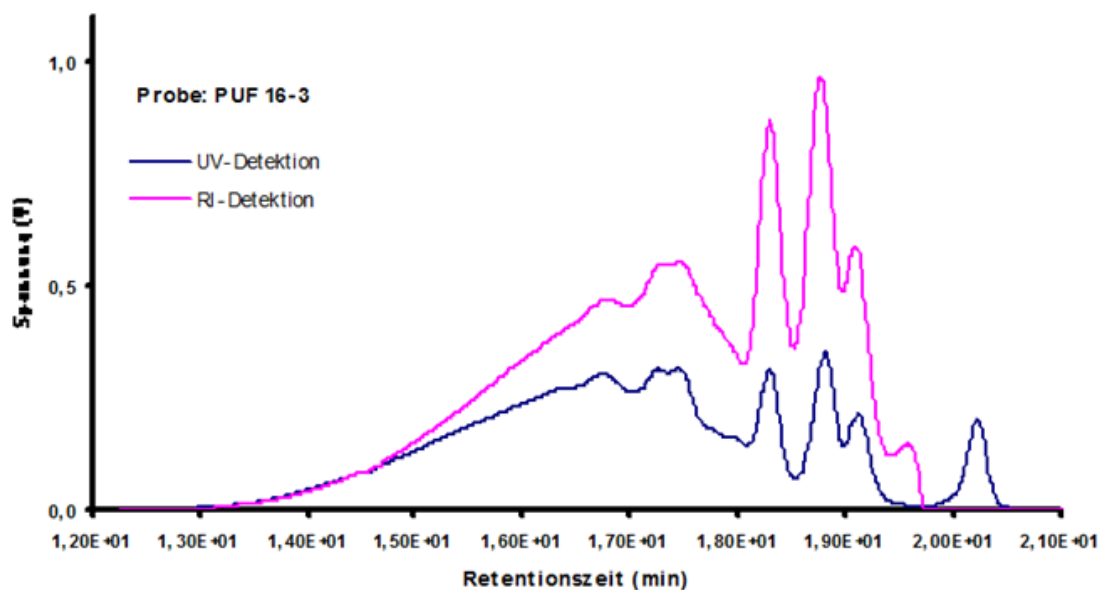


Abb. 5.11: GPC-Diagramm eines PUF-Klebstoffes

Abschließend kann gesagt werden, dass die GPC hervorragend als Methode geeignet ist, Klebstoffsysteme (UF, PF, PUF), sowie deren Gemische und Modifizierungen (UF/PF oder PF (U)) zu unterscheiden.

Deutlich kann mit dem Brechungsindexdetektor die Harnstoff-Komponente und Harnstoff-Oligomeren erfasst werden. Mit dem Ultravioletten Lichtdetektor können die phenolischen Bestandteile der Klebstoffmatrix erfasst und dargestellt werden (Abb. 5.12).

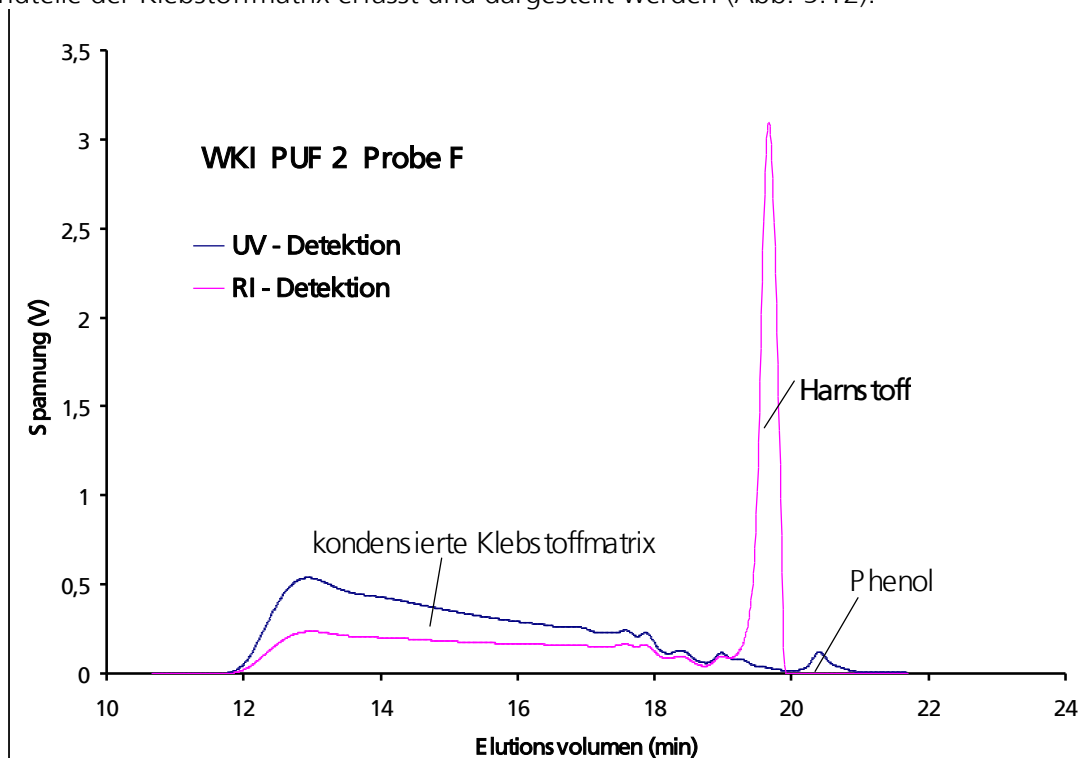


Abb. 5.12: GPC-Diagramm eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates

5.2.2 Die Kernresonanzspektroskopie

Zur Analyse der Klebstoffe mittels Kernresonanzspektroskopie standen die ^1H -NMR- und die ^{13}C -NMR-Methode zur Verfügung. Die ersten NMR-Ergebnisse zeigten, dass der Einsatz der ^1H -NMR-Analytik aufgrund fehlender Signaltrennung keine sinnvoll auswertbaren Spektren ergibt. Daher wurde ausschließlich die ^{13}C -NMR-Methode verwendet, die eine wesentlich genauere Strukturinformation liefert.

Als vergleichende Auswertemethode für die ^{13}C -Spektren dienten Daten der gemessenen Proben und errechnete Daten von Modellsubstanzen. Hierzu wurden zunächst verschiedene Leitsubstanzen aus dem Bereich der UF-, der PF- und der PUF-Klebstoffe strukturell erfasst. Diese werden nachfolgend in einen MOL-File übersetzt, welches die Lage der einzelnen Atome in einer Matrix zusammenfasst. Mit Hilfe dieses MOL-File wird durch den CSEARCH-Server, (PROF. W. ROBIEN, TU Wien) weltweit in Strukturdatenbanken nach ähnlichen oder identischen Strukturen gesucht. Als Antwort wird eine Zuordnung zur Struktur erhalten, die alle relevanten ^{13}C -Verschiebungen enthält und so die Zuordnung zu den Signalen deutlich vereinfacht. Eine Modellsubstanz ist in der folgenden Abbildung wiedergegeben und zeigt die theoretisch berechneten, chemischen Verschiebungen der Methylenbrücken zwischen Harnstoff und Phenol.

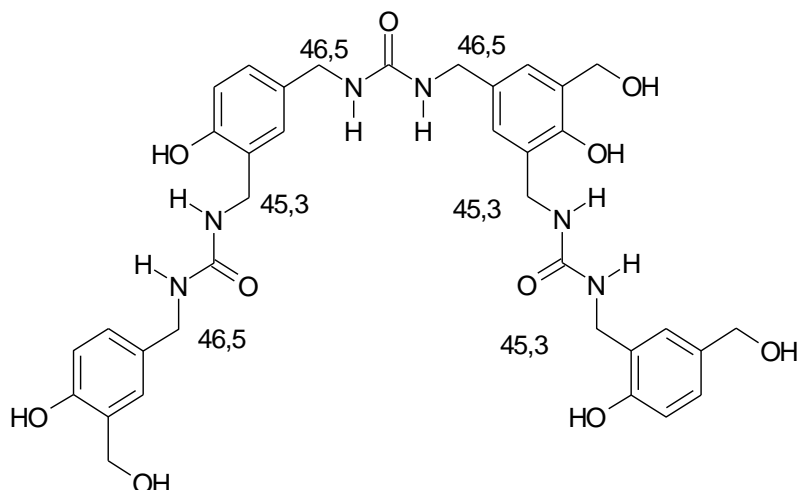


Abb. 5.13: Modellschubstanz eines PUF-Klebstoffes mit Methylenbrücken

Die Abbildung (Abb. 5.14) zeigt ein ^{13}C -DEPT Spektrum von PUF 6F als Beispiel. Für die Auswertung wurden die Methylenbrücken zwischen Harnstoff und/ oder Phenol und die Signale von freiem Phenol und freiem Harnstoff genauer betrachtet. Die Verschiebung der Methylenbrücken liegt im Bereich zwischen 33 ppm und 60 ppm. Hierbei kann es zu Signalüberschneidungen kommen. Beispielsweise liegt eine der Methylenbrücke zwischen Phenolringen bei 40,1 ppm, eine Brücke zwischen Harnstoff und Phenol bei 40,0 ppm. Daher ist eine exakte Signalzuordnung nicht immer gegeben.

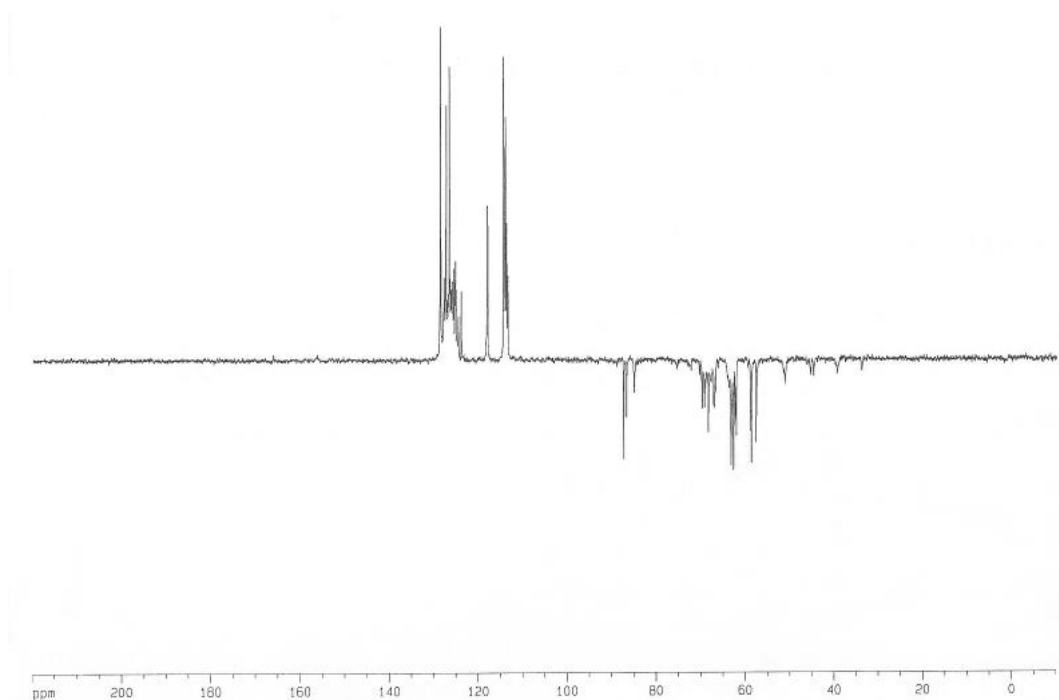


Abb. 5.14: ^{13}C -DEPT-Spektrum eines PUF-Kondensates

In der Tabelle Tab. 5.1 sind die gemessenen und die theoretischen Daten der ^{13}C -Verschiebung (ppm) für verschiedene Strukturen dargestellt. Es zeigt sich, dass die gemessenen Werte zum Teil deutlich von den theoretischen Daten abweichen. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass in PUF-Systemen auch eine Verbrückung zwischen Harnstoff und Harnstoff bzw. Phenol und Phenol

auftreten kann. Die theoretische Modellstruktur geht von einem idealen Aufbau aus. Die Zuordnung der übrigen Daten erfolgte anhand der bekannten Literatur [73] [118] [119].

Tab. 5.1: ^{13}C -NMR Daten für Strukturelemente von Harnstoff, Phenol, Formaldehyd und deren Kondensationsprodukten

	Theoretische Daten [ppm]	Gemessene Werte [ppm]
Freier Harnstoff	161,2	160,4 (TU BRAUNSCHWEIG)
Freies Phenol	115,9 / 120,5 / 130,2 / 157,1	115,3 / 118,9 / 129,4 / 157,4
UF-Methylenbrücken	47,0 / 54,0 / 60,0	40,1 / 45,7 / 52,4 (TU BRAUNSCHWEIG)
PF-Methylenbrücken	32,9 / 37,1 / 40,8	33,7 – 35,2 / 38,9 - 39,5 / 40,1 (TU BRAUNSCHWEIG)
PUF-Methylenbrücken	45,3 / 46,5	40,0 / 41,37 (gemessen bei DYNEA, Turku Finnland)
Formaldehyd mit Methanol verethert		90,83 (DYNEA)
Polyoxymethylen-gruppen		86,32 / 87,11 / 89,23 (DYNEA)
Methylenglykol		83,26 (DYNEA)
Methylenetherbrücken und Urone		68,55 / 69,30 / 75,73 / 78,49 / 79,02 (DYNEA)
Methylolgruppen am Harnstoff		71,47 / 65,07 (DYNEA)
Methylolgruppen am Phenol		66,78 / 61,75 (DYNEA)
Methoxygruppen		75,73 (DYNEA)
Methylolgruppen am Harnstoff		50,90 / 50,26 (Dynea)

Zunächst wurden verschiedene UF- und PF-Klebstoffe untersucht und so die exakte Lage der Signale in Realsubstanzen ermittelt. Daran anschließend wurden ein PF+U-Produkt und zwei PUF-Klebstoffe analysiert, um den Nachweis einer Brückenbildung zwischen Phenol und Harnstoff zu erbringen. Hierbei wurden auch DEPT-Spektren verwendet, weil bei diesen das starke Signal des Lösungsmittels DMSO bei 39,5 ppm (Quintett) unterdrückt wird.

Es wurden 8 Proben genauer mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

Probe Dynea A (UF)

160,39 ppm (freier Harnstoff); 52,36 ppm, 45,66 ppm, 40,11 ppm (Methylenbrücken).

Die Probe entspricht bezüglich der Signale den theoretischen Daten. Sie enthält freien Harnstoff sowie drei verschiedene Methylenbrücken zwischen den Harnstoff-Einheiten. Diese können entsprechend zugeordnet werden: $\text{NH}\text{--}\underline{\text{CH}_2}\text{--}\text{NH}$ -Brücke (40 ppm), $\text{NH}(\text{CH}_2)\text{--}\underline{\text{CH}_2}\text{--}\text{NH}$ -Brücken (45 ppm), $\text{NH}(\text{CH}_2)\text{--}\underline{\text{CH}_2}\text{--}\text{NH}(\text{CH}_2)$ (52 ppm).

Probe Atofina 4545 (UF):

158,99 ppm (freier Harnstoff); 52,38 ppm, 45,62 ppm, 40,11 ppm (Methylenbrücken).

Die Zuordnung der Signale entspricht der Probe Dynea A, wobei auffällt, dass das Signal vom freien Harnstoff leicht verschoben ist.

Probe BASF K 350 (UF):

160,49 ppm (freier Harnstoff); 52,49 ppm, 45,72 ppm, 40,12 ppm (Methylenbrücken).

Die Zuordnung der Signale entspricht der Probe Dynea A.

Probe Bakelite 1279 HW (PF):

166,67 ppm, 127,55 ppm, 126,59 ppm, 123,02 ppm (Phenolringe); 40,13 ppm, 38,87 ppm, 35,20 ppm (Methylenbrücken).

Die Probe zeigt keine Signale von freiem Phenol, die Phenolringe sind mit Methyloolgruppen beziehungsweise Methylenbrücken verbunden. Außerdem finden sich drei verschiedene Methylenbrücken im Polymer. Diese können entsprechend zugeordnet werden: ortho-ortho-Methylenbrücken (35 ppm), ortho-para-Methylenbrücken (39 ppm), para-para-Methylenbrücken (41 ppm).

Probe Dynea PF 7 (PF):

166,56 ppm, 128,01 ppm, 125,27 ppm, 124,53 ppm (Phenolringe); 39,50 ppm, 33,74 ppm (Methylenbrücken).

Die Signalzuordnung entspricht im Wesentlichen der Probe Bakelite 1279 HW. Die Probe enthält aber keine para-para-Methylenbrücken.

Probe Dynea K (PF+U):

160,28 ppm (freier Harnstoff), 131,99 ppm, 128,21 ppm, 126,39 ppm, 125,7 ppm (Phenolringe); 39,67 ppm, 39,48 ppm, 33,87 ppm (Methylenbrücken).

Die Signalzuordnung entspricht im Wesentlichen der Probe Bakelite 1279 HW. Es finden sich nur Methylenbrücken zwischen Phenolringen. Zusätzlich enthält die Probe freien Harnstoff. Es liegt kein Copolymer, sondern nur ein harnstoffmodifizierter PF-Klebstoff vor.

Es konnte aufgezeigt werden, dass durch die ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine Unterscheidung der verschiedenen Klebstoffe, bzw. Klebstoffmischungen, möglich ist und diese Methode mit Hilfe der Ergebnisse der GPC hervorragende Nachweismethoden darstellen.

Zusammenfassung

Die analytischen Untersuchungen der Klebstoffsysteme zeigen, dass PF/U- oder PF/UF-Systeme Mischungen von PF-Klebstoffen mit UF-Kondensaten oder Harnstoff sind.

Durch Kombination von GPC und ^{13}C -NMR-Analytik ist es möglich, bestehende und neu hergestellte Systeme umfassend zu charakterisieren und zu unterscheiden.

5.2.3 Die MALDI-TOF Massenspektroskopie

Die MALDI-TOF-Spektrometrie ist eine polymeranalytische Untersuchungsmethode, welche nur bei *Schrod* zur gleichen Zeit zur Anwendung kam [101]. Es folgten Arbeiten um *Pizzi, Du und Pasch* zur PUF-Synthese mithilfe der MALDI-TOF-Spektroskopie erst wieder 2008 [79]. Die Zuordnung der Signale zu den Strukturen erfolgte basierend auf der Literatur von *Schrod* [100] [101]. Die Signale der Peaks ergeben sich durch Addition der Einzelkomponenten plus ein Molekül Natrium $[M^+ Na]^+$. Bei den untersuchten Proben ergeben sich theoretisch drei verschiedene Datensätze:

$P_x F_y =$ Strukturen eines PF-Klebstoffs

$U_x F_y =$ Strukturen eines UF-Klebstoffs

$P_x U_y F_z =$ Strukturen eines PUF-Klebstoffs

In den Abbildungen (Abb. 5.15 bis Abb. 5.17) sind die einfachen Grundstrukturen der Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe (PF), der Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe (UF) und der Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate (PUF) aufgeführt und diskutiert.

PF-Systeme (Abb. 5.15) bilden die Grundstrukturen eines Copolymers aus Phenol und Formaldehyd. Sie besitzen die allgemeine Formel $P_x F_y$. Der Index X steht für die Anzahl an Phenolringen, Y repräsentiert die Anzahl an gebundenen Formaldehydmolekülen.

Mittels MALDI-TOF-MS lassen sich die Oligomere in PF-Systemen bezüglich ihres Kondensations- und Hydroxymethylierungsgrades analysieren. Die Spektren zeigen charakteristische Peakabstände von 106 g/mol. Dies entspricht einer Wiederholeinheit aus einem Phenolring ($M = 94$ g/mol) mit einer Methylenbrücke ($-CH_2-$, 14 g/mol) minus 2 H-Atome. Dies ergibt sich beispielsweise als Differenz von dem Strukturelement $P_2 F_3$ und dem Strukturelement $P_1 F_2$ in der Abb. 5.15, als genau das Strukturelement 106 g/mol mit dem Phenolring und der Methylenbrücke. Damit können die einzelnen Signale dem Kondensationsgrad zugeordnet werden. Zusätzlich treten in den Spektren Masseninkremente von 30 g/mol auf, die der Gehalt an gebundenem Formaldehyd darstellt. Ob dieser Formaldehyd als Methylenetherbrücke ($-OCH_2-$) oder als Hydroxymethylgruppe ($-CH_2OH$) vorliegt, kann aus einem MALDI-TOF-MS-Spektrum nicht entnommen werden.

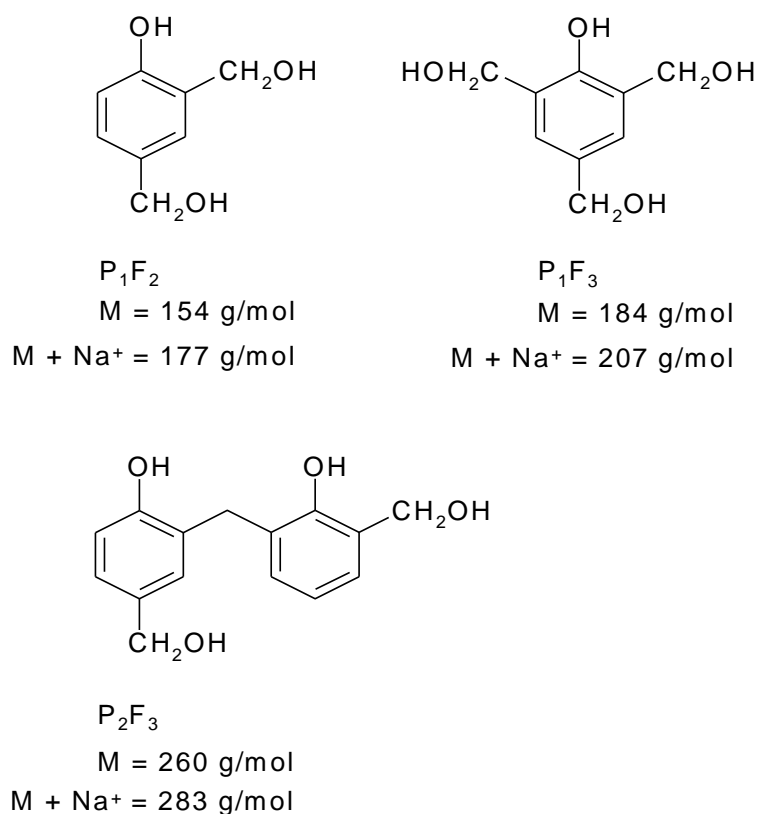


Abb. 5.15: Grundstrukturelemente eines PF-Klebstoffes

UF-Systeme nach Abbildung Abb. 5.16 bilden die Grundstrukturen eines Copolymers aus Harnstoff und Formaldehyd. Sie besitzen die allgemeine Formel U_xF_y . Der Indices X steht für die Anzahl an Harnstoffmolekülen, Y repräsentiert die Anzahl an gebundenen Formaldehydmolekülen.

Die kleinsten UF-Strukturen entstehen durch Hydroxymethylierung von monomerem Harnstoff ($M=60 \text{ g/mol}$). Hierbei können Strukturen wie Monomethylolharnstoff ($M=90 \text{ g/mol}$) oder Dimethylolharnstoff (U_1F_2 , Abb. 5.16) nachgewiesen werden. Durch Addition eines Harnstoff- und eines Formaldehydmoleküls an U_1F_2 wird unter Wasserabspaltung eine dimere UF-Struktur (U_2F_3) erhalten. Die Wiederholeinheit entspricht bei UF-Systemen somit 72 g/mol . Diese Massendifferenz kann in reinen UF-Systemen erwartungsgemäß gefunden werden. Wie bei PF-Systemen treten Masseninkremente von 30 g/mol auf, die durch den gebundenen Formaldehyd hervorgerufen werden. Eine Unterscheidung zwischen Hydroxymethylgruppen und Methylenetherbrücken ist ebenfalls nicht möglich.

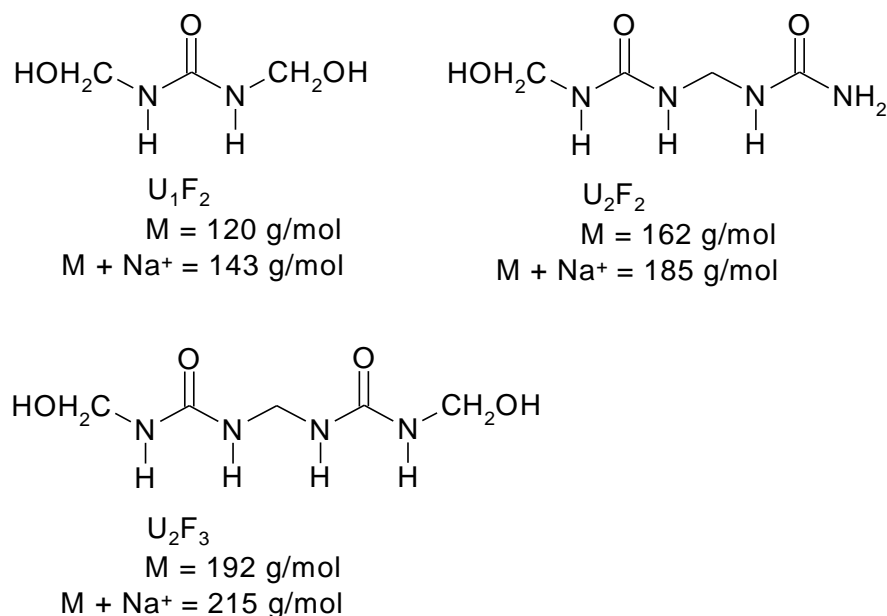


Abb. 5.16: Grundstrukturelemente eines UF-Klebstoffes

Bei PUF-Klebstoffen können neben den UF- und PF-Strukturelementen, in MALDI-TOF-Massenspektren weitere Massenpeaks auftreten, die die allgemeine Formel $\text{P}_x\text{U}_y\text{F}_z$ (Abb. 5.17) besitzen. Die Zuordnung der Peaks erfolgt nach der gleichen Terminologie, wie bei den PF- bzw. den UF-Systemen. Der Index Y charakterisiert die Anzahl der einkondensierten Harnstoffmoleküle im Copolymeren $\text{P}_x\text{U}_y\text{F}_z$. Die Masseninkremente betragen 30 g/mol (Formaldehyd), 72 g/mol (zusätzliche Harnstoffeinheit) und 106 g/mol (zusätzliche Phenoleinheit). Außerdem können auch homopolymere UF- bzw. PF-Strukturen auftreten.

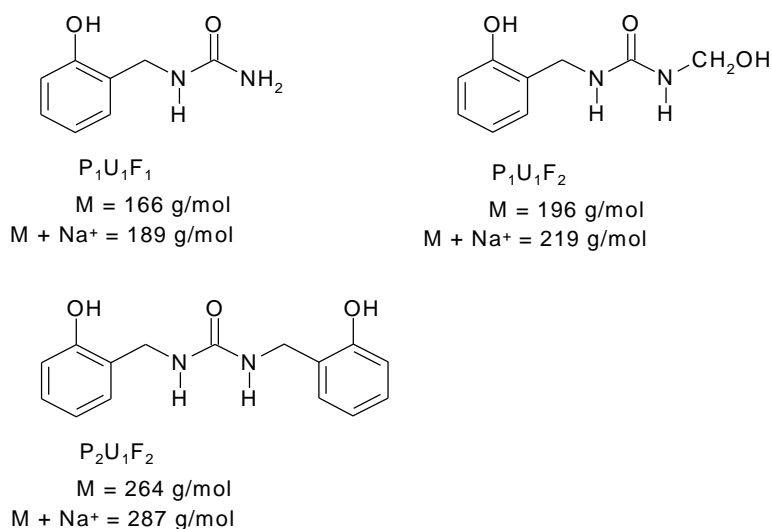


Abb. 5.17: Grundstrukturelemente eines PUF-Klebstoffes

Es wurden vier Proben mittels MALDI-MS untersucht (Probe I= PF, Probe H= PF+U, Probe K= PF+U, Probe 16= PUF).

Phenol-Formaldehyd-Klebstoffsystem

(Probe Dynea I)

Die *Probe Dynea I* zeigt die Signale von verschiedenen homologen Reihen (Abb. 5.18). Eindeutig können die Di-Phenole (P_2F_2 bis P_2F_5 ; $M= 252$ g/mol bis 344 g/mol), die Tri-Phenole (P_3F_2 bis P_3F_4 ; $M= 328$ g/mol bis 384 g/mol) und die Hepta-Phenole (P_7F_8 bis P_7F_{11} ; $M= 816$ g/mol bis 906 g/mol) erkannt werden. Der maximale Kondensationsgrad in dieser Probe liegt also bei 7, der Hydroxymethylierungsgrad zwischen 1 und 2,5. Interessanterweise konnten die dazwischen liegenden Oligomere nicht nachgewiesen werden. Es sich um einen kommerziell hergestellten PF-Klebstoff, somit kann nicht angegeben werden, ob dies durch die Synthesbedingungen hervorgerufen wird. Es zeigt sich, dass die MALDI-TOF-Massenspektrometrie sehr gut geeignet ist, um PF-Oligomere zu detektieren.

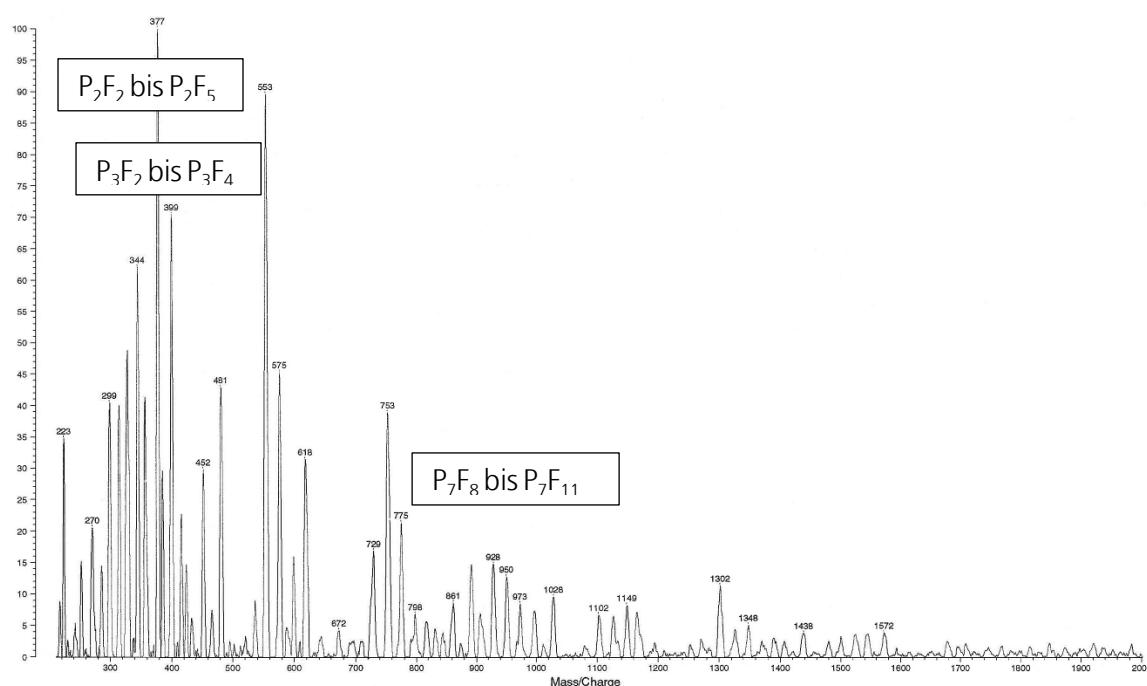


Abb. 5.18: MALDI-TOF-Spektrum eines Phenol-Formaldehyd-Klebstoffes (Probe I)

Phenol-Formaldehyd-Klebstoffsystem mit Harnstoff modifiziert:

Probe H (PF+U):

Im Spektrum der *Probe H (PF+U)* (Abb. 5.19) können ebenfalls verschiedene phenolische Strukturen detektiert werden. Hierbei sind die Signale verschiedener Di-, Tri-, Tetra- und Penta-Phenole nachweisbar. Im Einzelnen handelt es sich um die Strukturen P_2F_4 bis P_2F_6 ($M= 312$ g/mol bis 372 g/mol), P_3F_5 und P_3F_7 ($M= 417$ g/mol bzw. $M= 480$ g/mol), P_4F_7 ($M= 554$ g/mol) und P_5F_9 ($M= 691$ g/mol). Bei dieser Probe liegt eine gleichmäßige Verteilung der verschiedenen Oligomere vor. Im Vergleich zur Probe I wird hier ein nicht so hoher Kondensationsgrad, welcher maximal fünf ist, erreicht. Der Hydroxymethylierungsgrad liegt zwischen 2 und 3, und damit etwas höher als in der Probe I. Obwohl die Probe Harnstoff enthält, können keine UF- oder PUF-Fragmente nachgewiesen werden. Harnstoff fungiert in diesem Klebstoff nur als Füllstoff, es kommt zu keiner Reaktion mit dem PF-Anteil oder einer Kondensation des Harnstoffs unter Verwendung des freien Formaldehyds.

zu UF-Oligomeren. Mischungen von PF-Klebstoffen mit Harnstoff zeigen also im MALDI-TOS-MS nur die Strukturen der PF-Komponente.

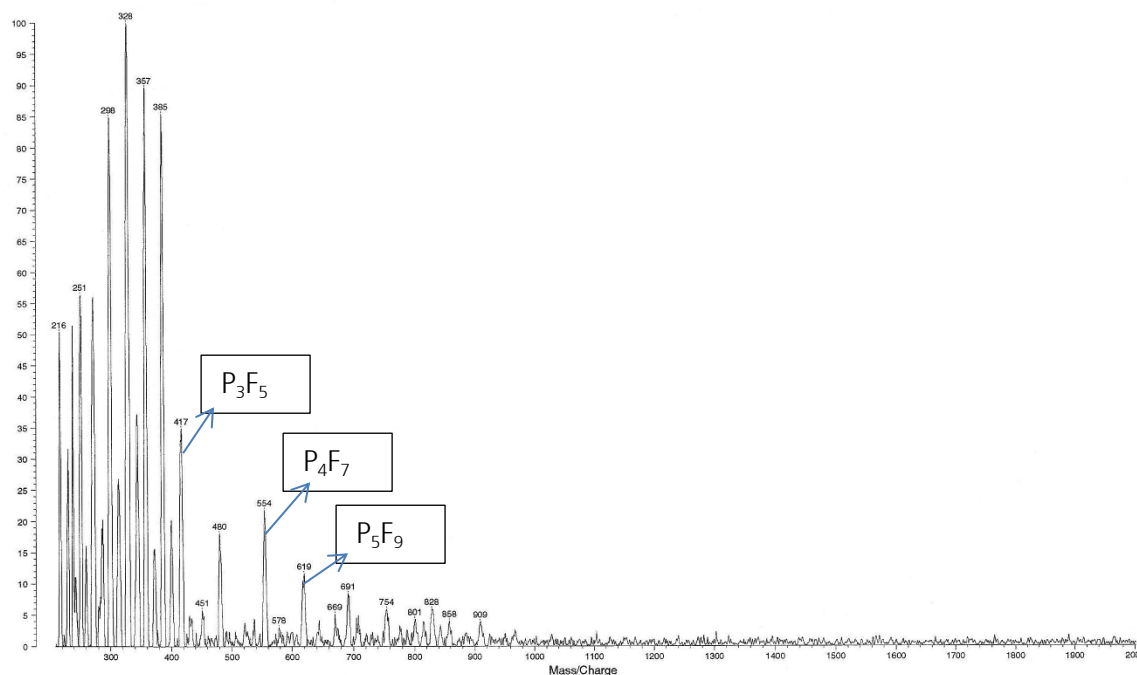


Abb. 5.19: MALDI-TOF-Spektrum eines mit Harnstoff modifizierten Phenol-Formaldehyd-Klebstoffes

Probe K (PF+U)

Bei der *Probe K (PF+U)* (Abb. 5.20) zeigt sich ein ähnliches Bild wie bei der Probe H. Vom Di- bis zum Hexa-Phenol können alle Strukturen nachgewiesen werden. Im Einzelnen sind folgende Strukturen nachweisbar: P_2F_3 bis P_2F_5 ($M = 285$ g/mol bis 346 g/mol), P_3F_3 bis P_3F_5 ($M = 356$ g/mol bis 417 g/mol), P_4F_7 ($M = 554$ g/mol), P_5F_9 ($M = 692$ g/mol) und P_6F_{11} ($M = 828$ g/mol). Im Vergleich zur Probe H wird ein etwas höherer Kondensationsgrad mit maximal sechs erreicht. Der Hydroxymethylierungsgrad liegt zwischen 1,7 und 3 und ist damit ähnlich wie bei der Probe I. Auch bei diesem kommerziellen Harnstoff modifizierten Phenolharz kann mit Hilfe der Analytik der MALDI-TOF-Massenspektrometrie keine Reaktion des Harnstoffs mit den PF-Oligomeren nachgewiesen werden. Auch eine Homopolymerisation von UF-Strukturen kann belegt werden.

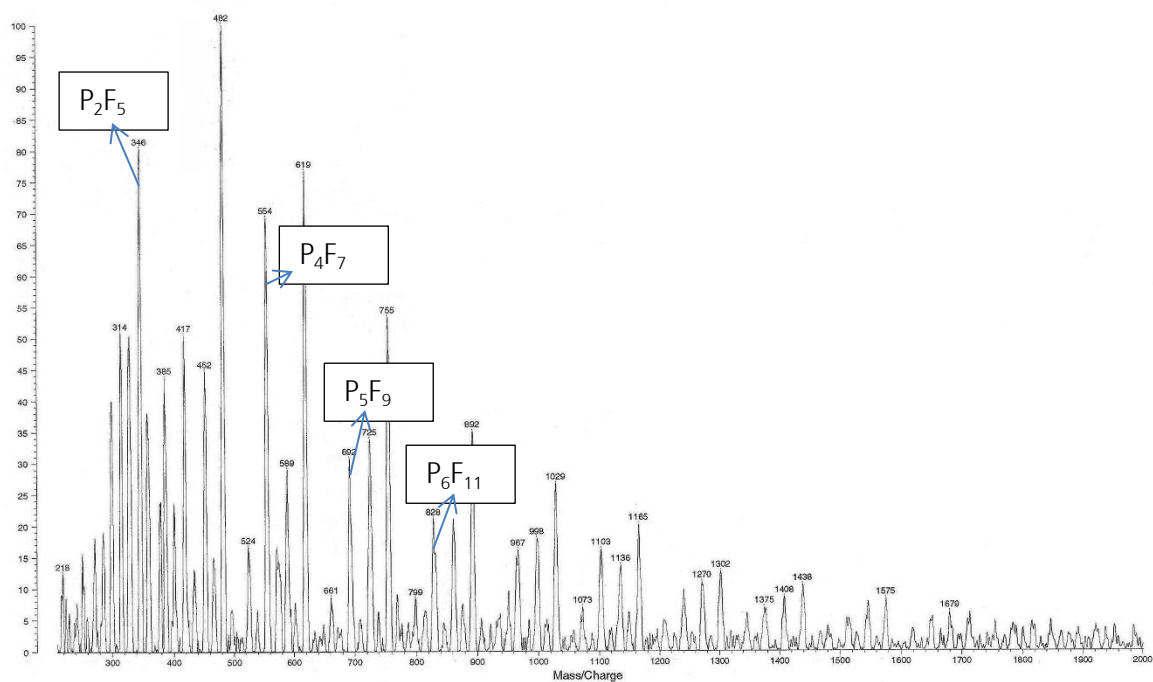


Abb. 5.20: MALDI-TOF-Spektrum der Probe K

Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat:

Bei der Probe PUF 16 handelt es sich um ein Copolymer aus Harnstoff, Phenol und Formaldehyd. Außer den verschiedenen Copolymerstrukturen sind auch einige PF-Strukturen nachweisbar. Reine UF-Strukturen können nicht gefunden werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das synthetisierte System eher phenoplastische als aminoplastische Eigenschaften zeigt. Es sind folgende Copolymerstrukturen zu finden: $P_1U_1F_2$ ($M = 218$ g/mol), $P_1U_1F_3$ ($M = 247$ g/mol), $P_1U_2F_2$ ($M = 259$ g/mol), $P_1U_2F_3$ ($M = 290$ g/mol), $P_1U_2F_4$ ($M = 319$ g/mol), $P_1U_3F_3$ ($M = 332$ g/mol), $P_1U_3F_4$ ($M = 361$ g/mol) sowie $P_3U_1F_7$ ($M = 521$ g/mol). Damit liegen in erster Linie einzelne Phenolringe vor, die mit einer oder mehreren Harnstoffeinheiten verknüpft sind. Der maximale Kondensationsgrad liegt mit vier etwas niedriger als bei den PF- und PF+U-Systemen. Der Hydroxymethylierungsgrad liegt zwischen 1 und 1,8. Dieser ist als verhältnismäßig niedrig einzustufen, wenn das eingesetzte Molverhältnis von 1:1:4,5 (P:U:F) berücksichtigt wird. Vermutlich liegt der Formaldehyd im Wesentlichen frei vor und es kommt nicht zur erhöhten Bildung von Hydroxymethylgruppen. Aus den MALDI-TOF-Untersuchungen kann aber nicht auf die exakte Struktur der Oligomere geschlossen werden. Es sind eine Vielzahl von Isomeren denkbar. So kann z.B. nicht ermittelt werden, ob beim Oligomeren $P_1U_3F_4$ sich die Harnstoffeinheiten einzeln am Phenol befinden oder diese miteinander verbunden sind.

Weiterhin enthält das PUF-Copolymer noch einige Tri-Phenole (P_3F_5 bis P_3F_7) und ein Tetra-Phenol (P_4F_7) (Abb. 5.22, Abb. 5.23).

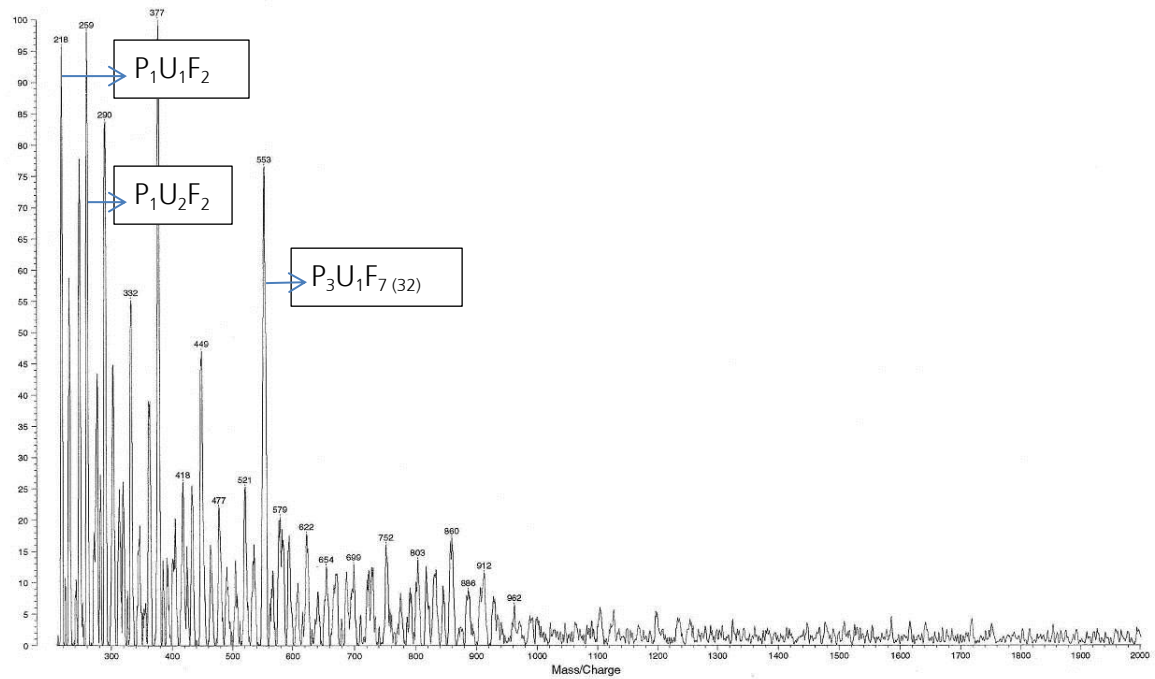


Abb. 5.21: MALDI-TOF-Gesamtspektrum von PUF 16

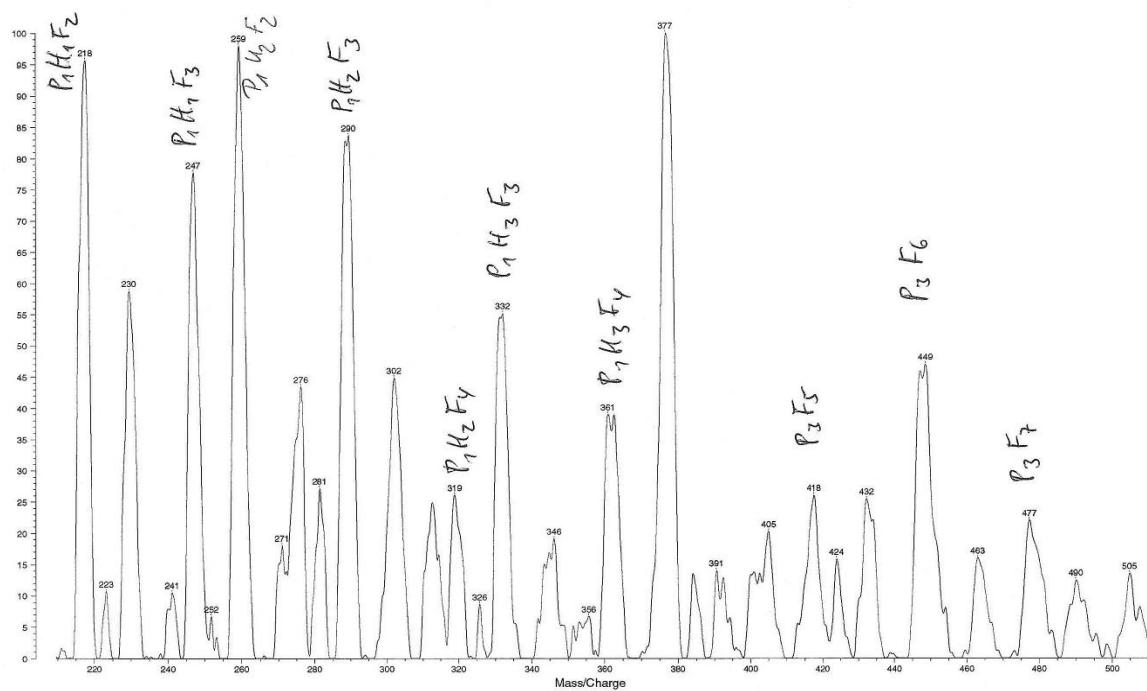


Abb. 5.22: MALDI-TOF-Spektrum PUF 16 (Ausschnitt, niedrige Molmassen)

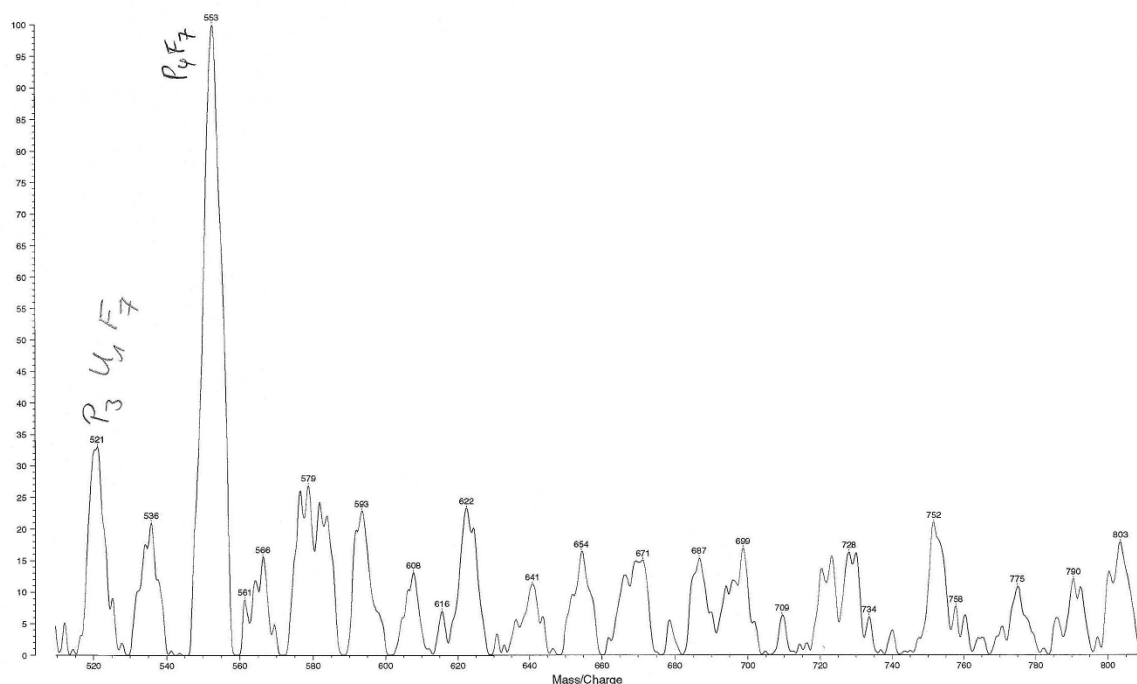


Abb. 5.23: MALDI-TOF-Spektrum PUF 16 (Ausschnitt, hohe Molmassen)

Das Ergebnis der MALDI-TOF-MS-Analyse steht in guter Übereinstimmung mit den GPC- und den ^{13}C -NMR-Daten und kann damit als dritte Nachweismethode zur PUF-Synthese eingeführt werden.

5.2.4 Dynamische Differenzkalorimetrie

Als eine weitere wichtige Methode zur Charakterisierung von Klebstoffsystemen sind die Ergebnisse der Untersuchungen mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie aufzuführen. Die DSC ist ein Verfahren zur Messung von abgegebener/aufgenommener Wärmemenge einer Probe, während diese ein bestimmtes Temperatur/ Zeit Programm erfährt. Die Ergebnisse der Diagramme zeigen, dass sich der Härungsverlauf von konventionellen PF- und UF-Klebstoffen deutlich unterscheidet. UF-Klebstoffe, hier die Probe Dynea A, härten unter sauren Bedingungen im Bereich von 70 °C bis ca. 110 °C und erfahren ihr Peakmaximum bei 90 °C (Abb. 5.24). Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffe sind schnell aushärtende Systeme die vor 100 °C eine Vernetzungsreaktion zeigen und mit einer recht spitzen Peakform eine hohe Aushärtungsgeschwindigkeit zeigen. Die Ergebnisse sind übereinstimmend mit den Untersuchungen zur Gelzeit und zur Bestimmung des Aushärteverhaltens im Rheometer.

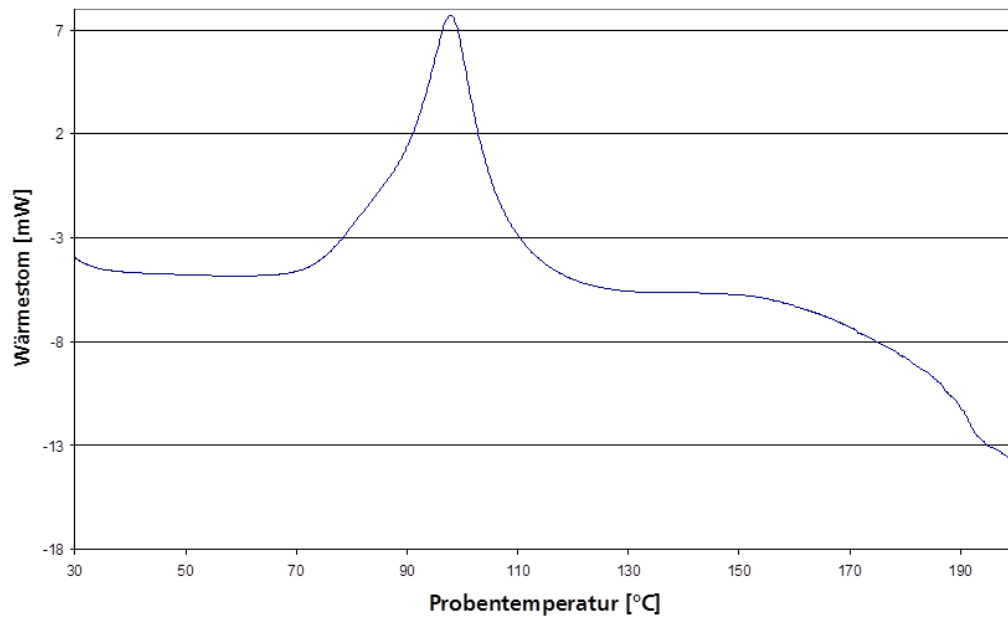


Abb. 5.24: DSC-Diagramm eines UF-Klebstoffes

Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe, hier ist als Beispiel die Probe Dynea I dargestellt, härtet unter alkalischen Bedingungen bei ungefähr 150 °C mit dem Peakmaximum aus (Abb. 5.25). In der DSC-Aufheizkurve beginnt der Aushärteprozess bei ca. 60- 70 °C steigt weiter langsam an und bei 120-130 °C erreicht die Vernetzungsreaktion ihren Höhepunkt. Der Aushärtevorgang ist dann bei ca. 180 °C abgeschlossen. Im Vergleich zu den UF Klebstoffen, härteten Phenolharze langsamer und bei höheren Temperaturen. Dies stimmt wieder gut mit den Ergebnissen der Untersuchungen zur Gelzeitbestimmung und zur Bestimmung des Aushärteverhaltens im Rheometer überein.

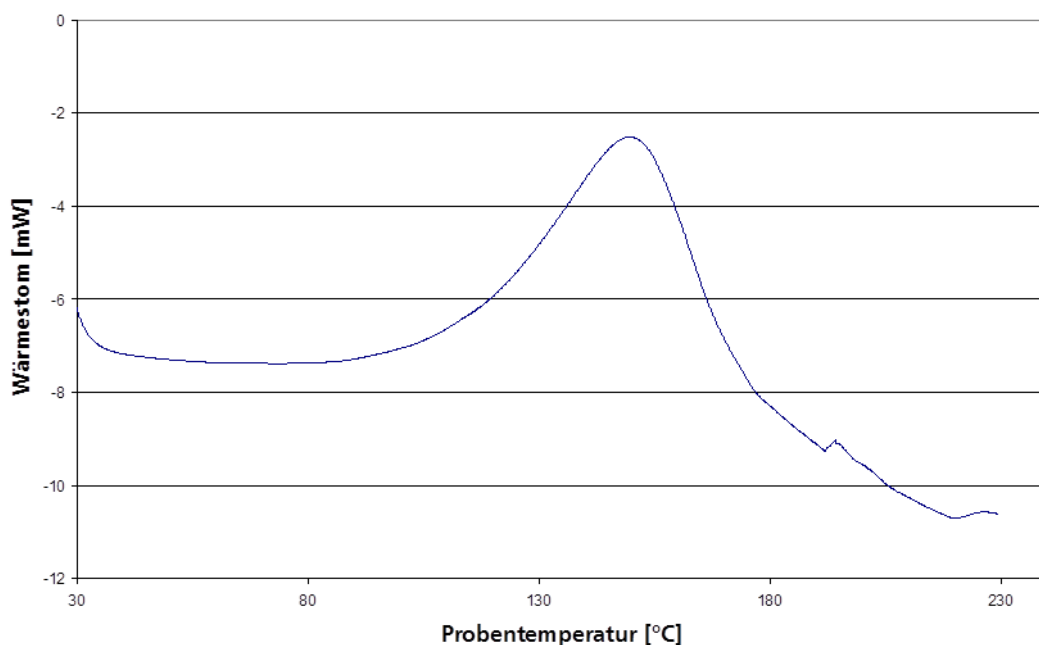


Abb. 5.25: DSC-Diagramm eines PF-Klebstoffes

Zur Unterscheidung von modifizierten Klebstoffsystemen (PF+U, PF+UF) und den PUF-Klebstoffsystemen wurde neben der GPC, ^{13}C -Spektroskopie, MALDI-TOF auch die thermische Analyse mittels DSC-Messungen genutzt. Ein mit Harnstoff modifiziertes Phenolharz (Dynea H) zeigt den Aushärtungspeak bei 150 °C. Gegenüber reinen Phenolharzen ist das Erreichen des Maximums bei 150°C gleich, nur die Form des Peaks ist deutlich schmaler. Es scheint, dass bei Harnstoff modifizierten Phenolharzen durch den Harnstoff die Vernetzungsreaktion verzögert wird und es dann, recht sprunghaft, deutlich durch das etwas steilere Peakmaximum, zu einer Vernetzung kommt. Der Anteil an Harnstoff bzw. von Harnstoff-Formaldehyd-Oligomeren ist durch eine Stufe vor dem Aushärtungspeak von ca. 100 °C bis 140°C sichtbar. (Abb. 5.26).

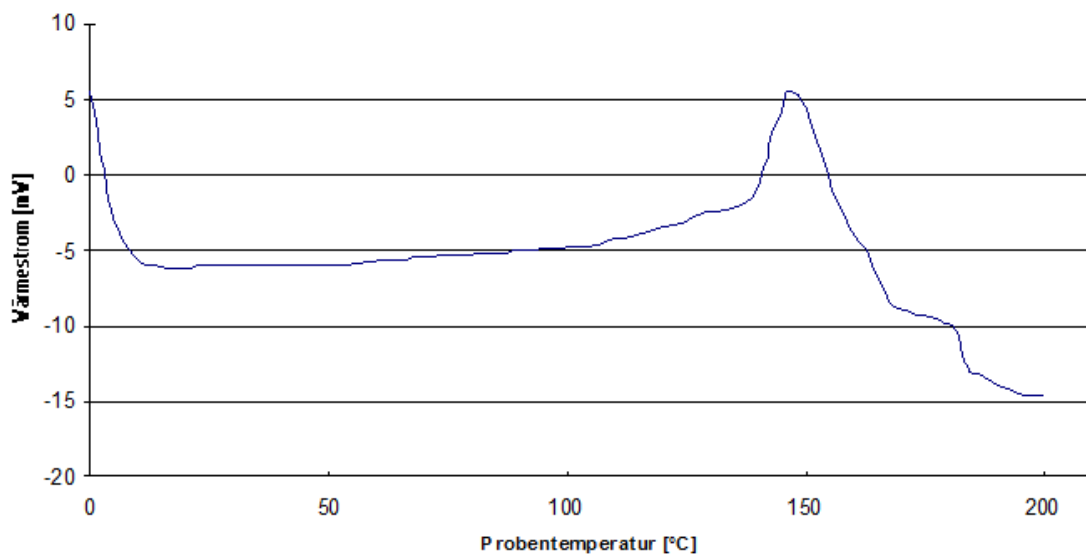


Abb. 5.26: DSC-Diagramm eines PF+U-Klebstoffes

Ein Phenolharz, welchem bis zu 30 % Harnstoff bei einer Temperatur von ca. 60 °C am Ende der Kondensation beigegeben wurde, zeigt die Probe H. Es ist im Vergleich der DSC- Spektren von Harnstoff modifizierten Phenolharzen erkennbar, dass der Anteil der Harnstoff-Formaldehyd-Oligomeren mit zunehmendem Harnstoffgehalt sich erhöht. Die Spektren sind im Anhang zusammenhängend nach Klebstoffsystemen geordnet dargestellt. Das DSC-Diagramm (Abb. 5.27) stellt einen Aushärtungsverlauf eines UF/ PF-Gemisches (50:50) dar. Deutlich ist hier durch die zwei separaten Peaks der Phenol- und Harnstoffanteil erkennbar. Es ist kein zusammenhängender Peak sichtbar, wie von Copolymeren zu erwarten ist. Deutlich kann durch die DSC Mischungen von UF/ PF-Systemen von reinen Klebstoffsystemen unterschieden werden. Das UF-Kondensat zeigt sein Aushärtungspeak bei 140°C, während die PF-Matrix sein Maximum bei 160 °C zeigt.

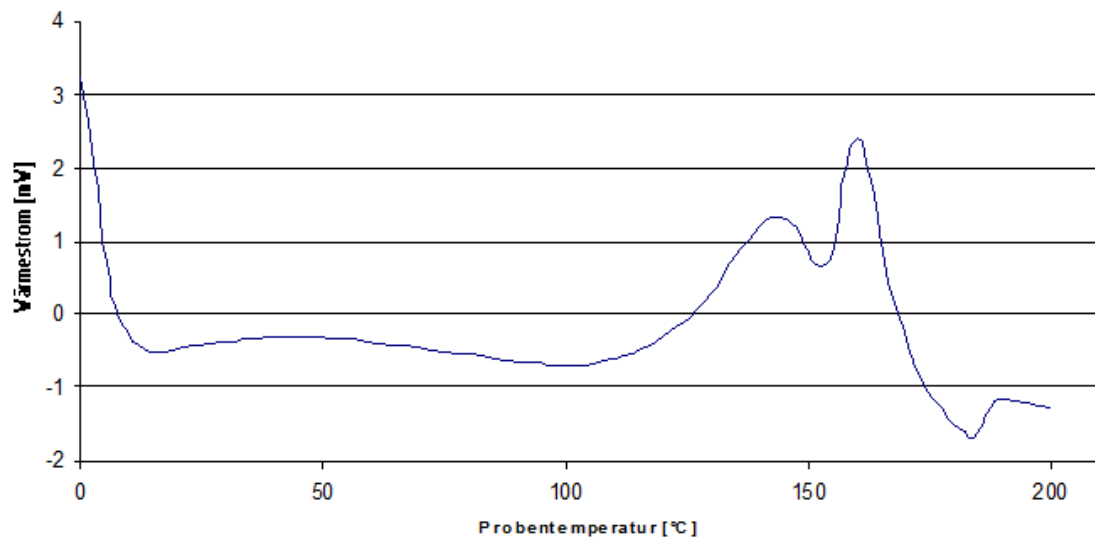


Abb. 5.27: DSC-Diagramm eines PF+UF-Klebstoffes

Zusammenfassend kann durch die dynamische Differenzkalorimetrie eine Unterscheidung von Homopolymeren und Copolymeren erfolgen. Reine Klebstoffsysteme zeigen einen gleichmäßigen Aushärtungsverlauf in Form eines exothermen Peaks. Bei Klebstoffgemischen sind die Maxima der Vernetzungsreaktion, ggf. Temperatur verschoben, aber durch zwei Maxima deutlich voneinander abgetrennt. Modifizierte Klebstoffsysteme zeigen einen asymmetrischen Härungsverlauf, wobei die Komponente einer Vorstufe entsprechend ihres Anteils am Hauptpeak zeigt.

Diese Untersuchungsmethode kann hervorragend zur Charakterisierung von Klebstoffen herangezogen werden und gibt viele Hinweise zur Verfahrenstechnik bei der Herstellung von Holzwerkstoffen.

Die folgende Abbildung (Abb. 5.28) zeigt das Aushärtungsverhalten des PUF WKI 16 bei einem pH-Wert von 7 auf. Es ist ein Beispiel für ein Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensat (PUF).

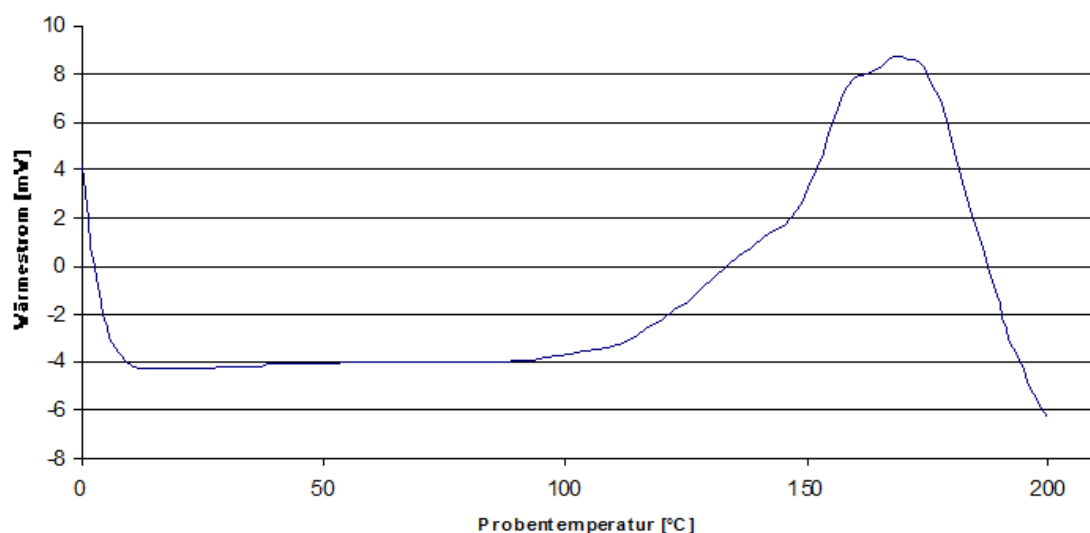


Abb. 5.28: DSC-Diagramm eines PUF-Klebstoffes

Ein PUF-Kondensat zeigt im Vergleich zu UF- und PF-Klebstoffen ein deutlich höheres Peakmaximum. Dies liegt hier bei 160- 170 °C. Sehr deutlich, wie für ein Copolymer zu erwarten ist, ist allerdings der symmetrische Verlauf der Peakform. Eine kleine Vorstufe zwischen 120-

145 °C zeigt andere Strukturelemente. Hier ist anzunehmen, dass dies vorrangig harnstoffverknüpfte Oligomere im PUF-System sind, welche bei diesen Temperaturen vernetzen.

In der Graphik (Abb. 5.29) sind die DSC-Kurven von UF- und PF-Klebstoffe im Vergleich zu dem PUF-System mit und ohne Härter dargestellt. Als Härter wurde 3 % Ammoniumchloridlösung (30 %ig) verwendet. Durch Zugabe von Härtern kann das entwickelte PUF-System in seinem Aushärtungsverhalten beeinflusst werden. Durch die Zugabe des Härters zu einer PUF-Matrix, welches zu einer Verschiebung des pH-Wertes des Copolymers in Richtung sauer führt, kondensieren verstärkt die UF-Strukturen. Ebenfalls kann das PUF-System wieder aus dem Gleichgewicht geraten und sich vorrangig UF-Homopolymere bilden. Diese reinen UF-Strukturen zeigen ihren Aushärtungspeak zwischen 100 °C bis 120 °C (erster Peak, rote Kurve). Ohne Zugabe von Härter zeigt die PUF-Matrix bei einem pH-Wert von 7 ein verändertes Aushärtungsverhalten. Es härtet bei deutlich höheren Temperaturen 180-210 °C gegenüber den UF- bzw. PF-Klebstoffen. Hier wird die noch nicht ausreichende thermische Stabilität des synthetisierten PUF-Systems deutlich sichtbar und die Möglichkeiten der Veränderung, solange noch keine Vorvernetzung erfolgt ist durch den gezielten Einsatz eines Härters. Das Aushärteverhalten bei dem pH-Wert 7 bleibt die PUF Matrix makroskopisch erhalten, während die Vorstufe bei 120-180 °C die Vernetzung der Harnstoffmoleküle aufzeigt. Dadurch zeigt der Härtingsverlauf des PUF-Copolymers einen asymmetrischen Härtingsverlauf (braune Kurve).

Die UF-Klebstoffe zeigen den typischen und zu erwartenden Aushärtungsverlauf mit einem Maximum bei 90 °C. Die Phenolharze zeigen ebenfalls die bekannte langsamere Vernetzungsreaktion bei einem Maximum bei 130 °C.

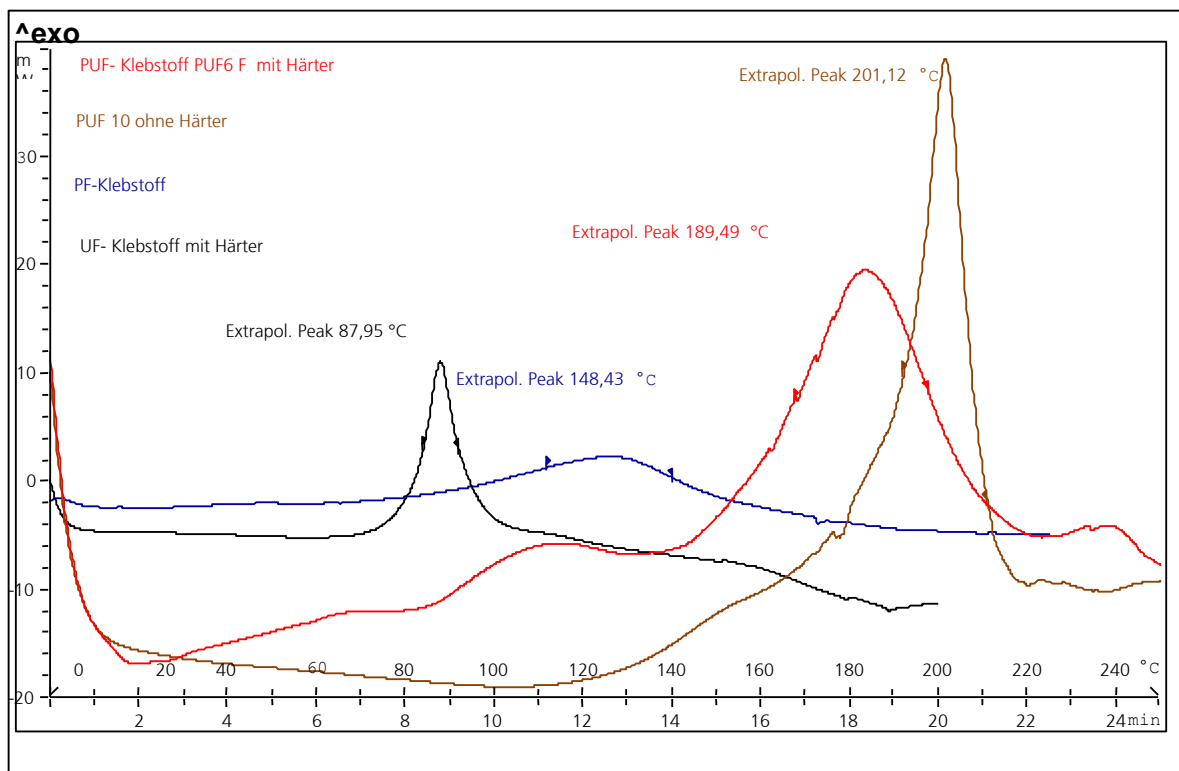


Abb. 5.29: Verschiedene Härtingsverläufe von UF (schwarz), PF- (blau), und PUF- (mit Härter rot, ohne Härter braun) Klebstoffen

5.2.5 Die Gelzeitbestimmung

Die Gelzeitbestimmung ist eine „veraltete“ Methode, die weitestgehend von der rheologischen Untersuchung und der thermischen Analyse zur Beschreibung der Härtungsreaktion im wissenschaftlichen Bereich abgelöst wurde. Da sie aber immer noch im industriellen Holzwerkstoffbereich einen wichtiger Parameter darstellt, wurde die Gelzeitbestimmung in dieser Arbeit zur Untersuchung der Klebstoffsysteme herangezogen. Die Gelzeitbestimmung ist eine Methode zur Reaktivitätsbestimmung. In der folgenden Tabelle werden die Ergebnisse der Gelzeitbestimmung zusammengefasst.

Tab. 5.2: Gelzeitbestimmungen von Klebstoffen

Probe	Klebstoff-system	Eigenschaften	Gelzeit (h:min,s)	Mittelwert (h:min,s)
A	UF	Feststoff: 65,65% pH-Wert: 8,97 Härteranteil: 3 %	0:03,00 0:03,03 0:02,57	0:03,00
B	UF	Feststoff: 66,4 % pH-Wert: 8,4 Härteranteil: 3 %	0:03,22 0:03,24 0:03,23	0:03,23
K 350	UF	Feststoff: 67,4 % pH-Wert: 9,05 Härteranteil: 3 %	0:03,17 0:03,14 0:03,11	0:03,14
HW 1279	PF	Feststoff: 47,29 % Alkaligehalt: 8,68 % pH-Wert: 13,11	1:21,58 1:23,00 1:22,15	1:22,03
I	PF	Feststoff: 43,99 % Alkaligehalt: 6,58 % pH-Wert: 12,35	1:30,24 1:32,14 1:31,18	1:31,02
H	PF+U 28,1 % Harnstoff	Feststoff: 58,97 % Alkaligehalt: 4,6 % pH-Wert: 12,45	0:38,07 0:38,47 0:38,27	0:38,03
K	PF+U 2,3 % Harnstoff	Feststoff: 36,0 % Alkaligehalt: 1,26 % pH-Wert: 9,58	0:54,10 0:55,01 0:54,45	0:54,05
PUF 16	PUF P:U:F 1:1:2,5	Feststoff: 48,0 % Alkaligehalt: 1,8 % pH-Wert: 7	0:52,34 0:52,19 0:53,25	0:52,06

Die UF-Klebstoffe zeigen eine bekannt hohe Reaktivität bei Zusatz von 3 % eines Härters (Ammoniumchlorid auf Festharz, als 30 %ige Lösung) und so liegen die Gelzeiten um 3 min. Damit sind diese Klebstoffsysteme hinsichtlich ihrer Aushärtungsgeschwindigkeit die schnellsten am Markt befindlichen Systeme.

Die untersuchten PF-Systeme zeigen eine Gelzeit im Bereich um 80- 90 min. Hier werden deutlich die unterschiedlichen Reaktivitäten der Systeme sichtbar.

Bei den beiden Phenolharzsystemen ist der Unterschied in der Reaktivität zwischen den beiden untersuchten Systemen abhängig vom pH-Wert und damit von der OH-Ionenkonzentration (Alkaligehalt). Ein höherer pH-Wert beschleunigt die Aushärtungsreaktion von Phenolharzen.

Auffallend ist das PF+U-System mit 28 % Harnstoff (Probe H) mit einer Gelzeit von ca. 40 min. gegenüber einem PF+U System mit 2,3 % Harnstoff mit ca 55 min. Da die pH-Werte bei den Systemen nicht gleich sind, wird hier von einer weiteren Diskussion abgesehen. Allgemein wie in der DSC ersichtlich, zeigt sich eine relativ schnelle scheinbare Härtung gegenüber den reinen PF-Systemen. Bei der Gelzeitbestimmung können nicht mehrere Härtungsmaxima erfasst werden, sondern nur der erste Aushärtungsansatz, der nur einen Teil des gesamten Aushärtungsvorganges darstellt.

Die Probe K mit 2,3 % Harnstoff zeigt eine ähnliche Gelzeit wie das PUF16-System. Auch hier wird deutlich, dass durch die Harnstoff-Komponente oder gebildete UF-Strukturen bei der Härtung ein flacher Anstieg der Aushärtungskurve zu verzeichnen ist (DSC-Untersuchung). Diese Beobachtung kann bei der Gelzeitbestimmung nicht erfasst werden. Die thermische Analyse zur Beobachtung des Aushärtungsverhaltens zeigt den Verlauf der Vernetzung mit Beginn der Härtung und dem Peakmaximum, und dem Ende der Härtung auch bei mehreren Teilschritten. Die Gelzeit erfasst mehr einen relativen Vergleich von Systemen für eine erreichte Festigkeit in Abhängigkeit von der Zeit.

5.2.6 Die Härtung im Rheometer

Die rheologischen Untersuchungen geben ebenfalls Auskunft über die Reaktivität der Klebstoffsysteme. Vergleichend sind hier in der Graphik ein PF-Klebstoff (*DYNEA I*), ein PF-Klebstoff mit 2,3 % Harnstoff (*DYNEA K*), ein PF-Klebstoff mit 28,1 % Harnstoff (*DYNEA H*), PUF 16 (pH-Wert 10 und PUF 16 optimiert (pH-Wert 7) dargestellt. Auf der x-Achse ist die Härtingszeit in Minuten, auf der primären y-Achse die Viskosität in mPas und auf der sekundären die Temperatur in °C aufgetragen. Die Rheologie gibt keine Auskunft über den gesamten Härtingsverlauf. Sie stellt eine orientierende Untersuchung zur Beschreibung der Reaktivität dar, die vergleichbar mit der Gelzeitbestimmung ist. Das Viskosimeter gibt nur den Zeitpunkt in Minuten an, wenn der gesamte Klebstoff durchgehärtet ist. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse der Härtung im Rheometer nur zum Teil mit der Gelierzeit korrelieren. Die Probe Dynea I zeigt beispielsweise eine schnelle Härtingszeit von unter 100 s, aber eine lange Gelierzeit von über 90 min. Die Probe K härtet schneller als die Probe H, die Gelierzeiten sind allerdings umgekehrt. Die Probe PUF 16 zeigt erst nach der Optimierung einen schnelleren Härtingsverlauf als die Probe Dynea K, obwohl die Gelierzeit beider Proben fast vergleichbar ist.

Vermutlich sagt das Gelieren einer Probe in einer Gelzeitapparatur und damit in einem Reagenzglas mehr über die Reaktivität eines Systems aus, als die Härtingszeit, denn bei dieser wird die Probe in

einer sehr dünnen Fuge (dem Spalt des Rheometer) erhitzt. Hierbei kommt es zeitgleich zum Gelieren, Härten und Austrocknen der Probe.

Somit überlagern sich diese drei Effekte und führen zu einem schnellen Anstieg der Viskosität, was aber noch nicht dem Gelieren gleichzusetzen ist.

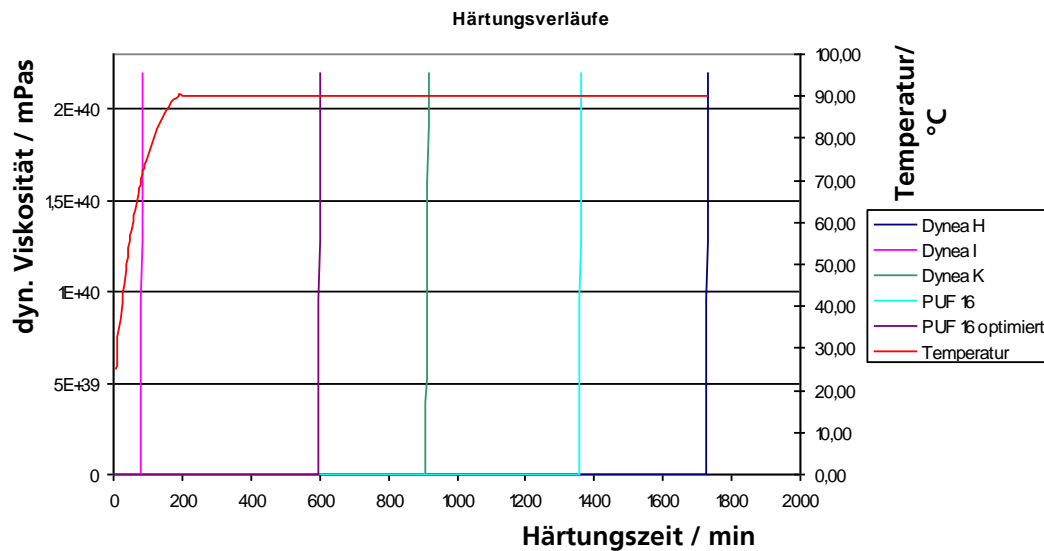


Abb. 5.30: Härtingsverläufe von Klebstoffen

5.3 Versuche zur PUF-Synthese

Für die Entwicklung eines Syntheseweges für eine Cokondensation von Phenol, Harnstoff und Formaldehyd PUF-Polymers ist es eine unabdingbare Voraussetzung, dass eine begleitende Analytik die einzelnen Syntheseschritte mit den jeweiligen Produkten beurteilt.

Die analytischen Untersuchungen der Phenol-Formaldehyd-Harze, der Harnstoff-Formaldehyd Harze und der harnstoffmodifizierten Phenolharze ergaben, sowie der Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Harze (PUF), das für die Synthese und Charakterisierung der Syntheseprodukte vor allem die Gelpermeationschromatographie eine geeignete Untersuchungsmethode ist. In den Diagrammen ist die Molekulargewichtsverteilung mit dem Kurvenverlauf mittels RI und UV Detektion dargestellt. Es wird sowohl die phenolische als auch die Harnstoff-Komponente erfasst. Im Allgemeinen kann unterschieden werden, ob es sich um ein Harnstoffharz, ein Phenolharz oder um ein Klebstoffmischsystem handelt. Bei einem Copolymer aus Phenol, Harnstoff und Formaldehyd ist theoretisch ein synchroner Kurvenverlauf des IR- und des UV-Detektors zu erwarten. In der Abbildung (Abb. 5.31) ist die Erfassungsmöglichkeit der Komponenten Phenol und Harnstoff und ihren Oligomeren mittels GPC dargestellt.

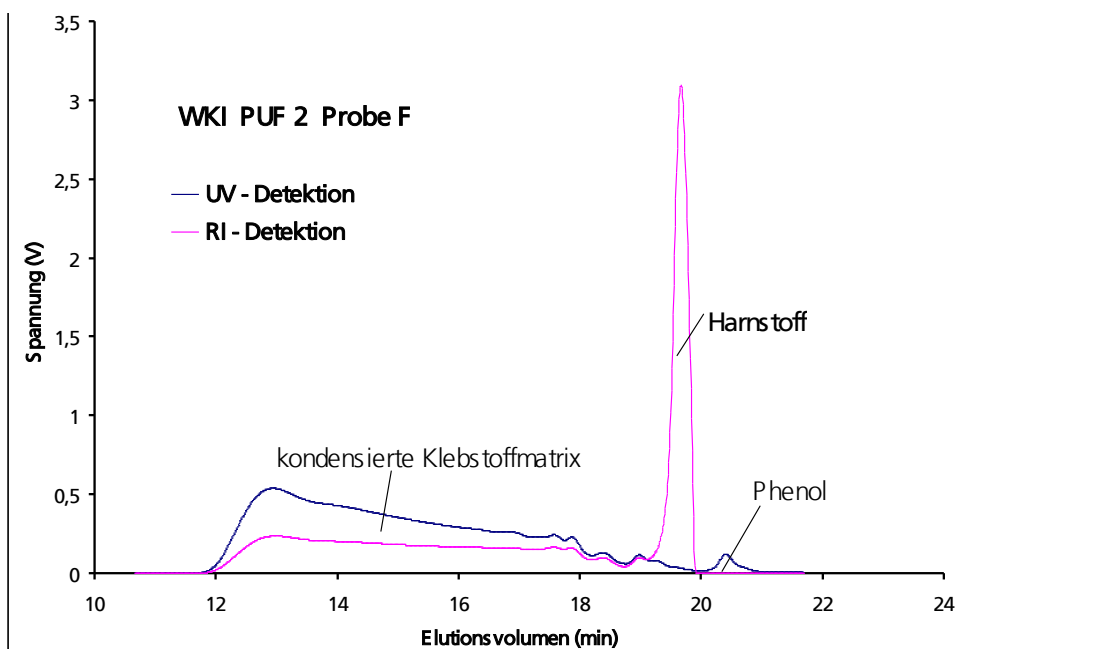


Abb. 5.31: UV- und RI-Detektion der Phenol- und der Harnstoff-Komponente mittels GPC

Die Synthesen für klassische Phenolharze und Harnstoffharze sind hier nicht aufgeführt. Sie dienen lediglich dazu, um ein Handling für die Ausgangsstoffe, der Reaktionsführung und die Verfahrenstechnik zu erlangen. Die Reaktivität der Ausgangsstoffe, der Temperaturverlauf und die Beeinflussung des Gleichgewichtes der Polymerreaktion durch den pH-Wert haben einen entscheidenden Einfluss auf die Synthese. Die Reaktionsbedingungen und damit auch die Reaktionskinetik der Kondensation von Phenolharzen und von Harnstoffen sind unterschiedlich. Als Beispiel ist die saure Kondensation der Harnstoffharze vs. die basische Kondensation der Phenolharze aufzuführen. Synthesebedingungen zu schaffen, die ein Gleichgewicht zwischen den drei Monomeren ermöglichen, um eine Copolymerisation zu erreichen, ist Aufgabe dieser Arbeit. Die Darstellung der Syntheseschritte und die Diskussion ist Inhalt dieses Kapitels.

Die Versuche zur PUF-Synthese sind so in ihren Überlegungen konzipiert worden, dass Reaktionsbedingungen gefunden werden müssen, bei denen Harnstoff und Phenol gleichermaßen so reaktionsfreudig sind, dass beide den Reaktionspartner Formaldehyd gleichberechtigt akzeptieren und mit ihm reagieren. Es dürfen keine Bedingungen vorherrschen, die nur zu einem UF- oder PF- Klebstoff mit der entsprechenden freien Komponente führen. Das ist die eigentliche und wichtigste Herausforderung, der es sich zu stellen gilt.

Deshalb wurden zunächst einfache Versuche zur Reaktivität von Phenol, Harnstoff, Formaldehyd, methyliertem Phenol (Hydroxymethylphenol) und Dimethylolharnstoff (DMU) in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Temperatur durchgeführt.

Die wichtigsten Versuche mit den unterschiedlichen Synthesereihen und den Beobachtungen sowie Ergebnisse sind hier aufgeführt. Die Ansätze bzw. Rezepte werden hier aufgeführt, damit es nicht zu einer Trennung der Ausführungen kommt. Es ist sonst üblich, diese im Material- und Methodenteil darzustellen.

Syntheseriehe 1 (Alkalische Kondensation)

1 mol DMU (120 g) wird in 186 g Wasser gelöst. Dazu werden über einen Tropftrichter 1 mol Phenol (94,11 g) mit 0,3 mol NaOH (fest, 12 g) in 40 ml Wasser gegeben. Hierbei wurde ein Feststoffgehalt von 50 % angestrebt. Dieses Gemisch wurde 2,5 h bei 90 °C kondensiert.

Feststoffgehalt: 48 %

Viskosität: 800 mPas

Beobachtungen:

Nach dem Abkühlen des hochviskosen Polymerkondensates zeigte sich beim Erhitzen ein Härungsverhalten, wie es für Phenolharze bekannt ist. Es bildete sich eine Schmelze, aus denen sich „Fäden“ ziehen ließen, bevor das Harz vollkommen erstarrte. In Wasser ergaben sich keine Anzeichen von Zerfall oder Lösung des gehärteten Kondensates. Es scheint, dass es sich um ein Phenolharzsystem handelte, während ein UF-System in Wasser hydrolysieren würde.

Das ausgehärtete Kondensationsprodukt besaß nach dem Einfrieren eine körnige Struktur. Nach dem Auftauen zerfiel es in kleinere Partikel. Blieb das aufgetaute Material längere Zeit an der Luft liegen (3 Tage) so bildete sich eine homogene Substanz, die sich unter Volumenschwund (Trocknung) verfestigte. Das flüssige Kondensat zerfiel in Wasser sehr langsam und trübte es ein.

Es ist zu vermuten, dass bei diesem Versuch (basische Bedingungen) ein PF-Klebstoff entstanden ist und außerdem UF-Oligomere vorliegen. Diese haben nur eine begrenzte Wasserverträglichkeit und können für die Trübung des Wassers in Betracht kommen. Beim nächsten Versuchsansatz wurde Phenol vorgelegt und die Reaktion mit der GPC verfolgt.

Syntheseriehe 2 (Alkalische Kondensation)

Als Vorlage wird 1 mol Phenol (94 g) mit 0,5 mol NaOH (fest, 20 g) in 67 ml Wasser gelöst. Dann wurden 0,8 mol DMU (96 g) löffelweise in 3 Gaben (5 min, 10 min, 15 min) bei 90 °C dazu gegeben. Der Feststoffgehalt wird am Ende der Kondensation durch Zugabe von Wasser eingestellt.

Beobachtungen:

Die phenolhaltige Ausgangslösung hat einen pH-Wert von 11,6. Beim Heizen zeigte sich eine braune Färbung des Phenolates. Die Zugabe von DMU bewirkte eine Temperaturniedrigung der Reaktionslösung. Der pH-Wert fiel während der gesamten Reaktion auf 11,2 ab. Nach 20 min Reaktionsdauer stieg die Temperatur auf 97 °C. Durch Zugabe von Wasser (50 ml) fiel diese auf 83 °C ab. Nach 75 min bei ca. 90 °C wurden nochmals 93 ml Wasser dazugegeben. Nach 105 min wurde die Reaktion abgebrochen. Die Lösung roch stark nach Formaldehyd und Ammoniak.

Ergebnisse:

Feststoffgehalt: 57 %

Viskosität: 169 mPa*s

Die folgenden GPC-Diagramme (Abb. 5.32 bis Abb. 5.36) zeigen die Verfolgung der Synthese und die Umsetzung der Produkte. Es wurden zu unterschiedlichen Kondensationszeiten Proben genommen, aufgearbeitet und mit Hilfe der GPC vermessen.

Zusammenfassend kann die Versuchsreihe 2 wie folgend beschrieben werden. Zu Beginn der Reaktion und spontan nach jeder weiteren Zugabe wird das DMU in Harnstoff und Formaldehyd aufgespalten. Während der Formaldehyd mit dem Phenol ein Resol bildet, bleibt der Harnstoff als

freier Harnstoff übrig. Während der Kondensation verringert sich der Gehalt an freiem Phenol (UV-Signal bei 20,5 min, Abb. 5.35) und der Gehalt an freiem Harnstoff nimmt zu (RI-Signal bei 19,5 min, Abb. 5.35). Gleichzeitig nimmt der Anteil höhermolekularer Verbindungen (12 min bis 18 min, Abb. 5.36) kontinuierlich zu.

In Abbildung (Abb. 5.32) ist deutlich das freie Phenol bei einer Retentionszeit von 20,5 min zu sehen. Der Anteil von freiem Harnstoff ist bei der RI-Detektion bei 19,7 min und ein hoher Anteil von mono- und dimethylierten Harnstoff bei 19,1 min ersichtlich.

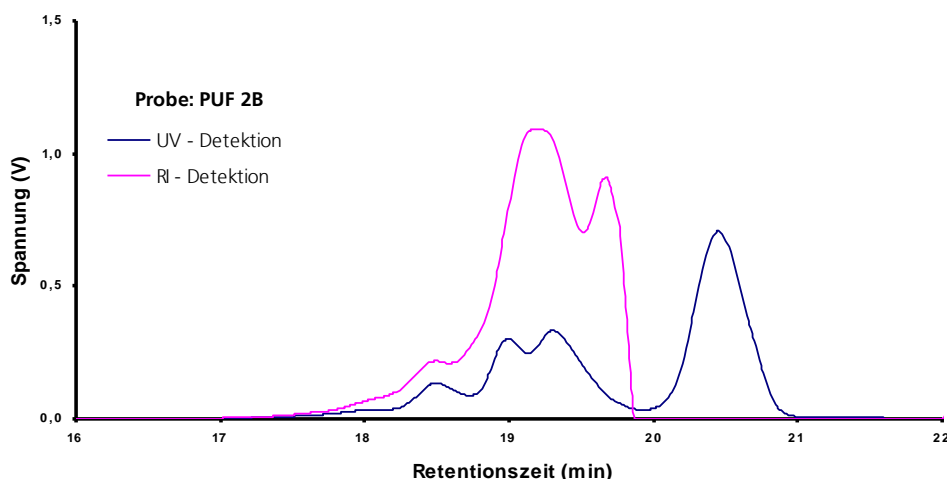


Abb. 5.32: GPC Diagramm PUF 2 B (Probenahme nach 10 min, pH 11,5)

Nach weiteren 20 min Reaktionszeit unter alkalischen Bedingungen nimmt der Anteil an freiem Phenol ab (Abb. 5.33) und der Anteil an freiem Harnstoff zu. Hier ist eine typische Ummethylierungsreaktion erkennbar. Die methylierten Verbindungen des Harnstoffes liefern den Formaldehyd für das freie Phenol und es entsteht die PF-Matrix und freier Harnstoff.

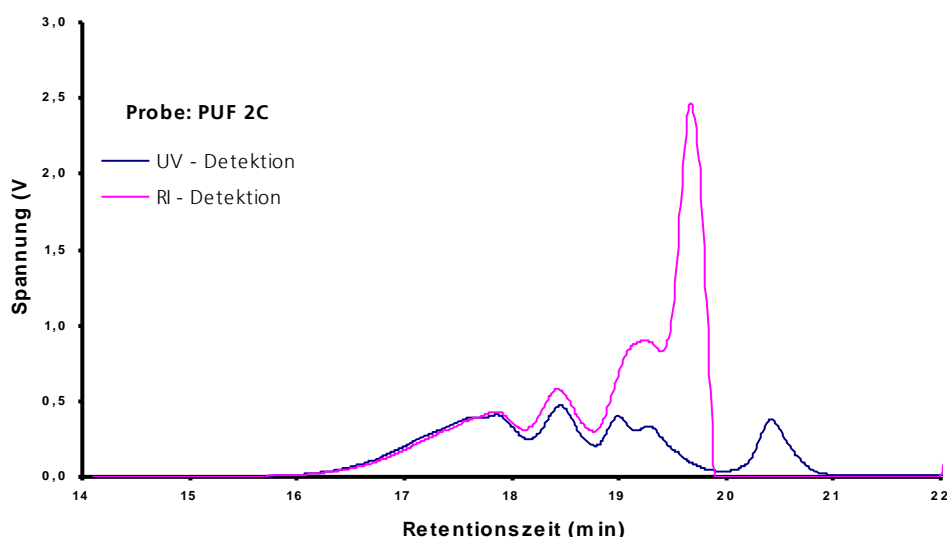


Abb. 5.33: GPC Diagramm PUF 2 C (Probenahme nach 30 min, pH 11,2)

Nach weiterer Kondensation wird die Tendenz immer deutlicher (Abb. 5.34). Der Anteil an methylierten Harnstoff nimmt ab, der freie Harnstoff zu und das freie Phenol wird weniger.

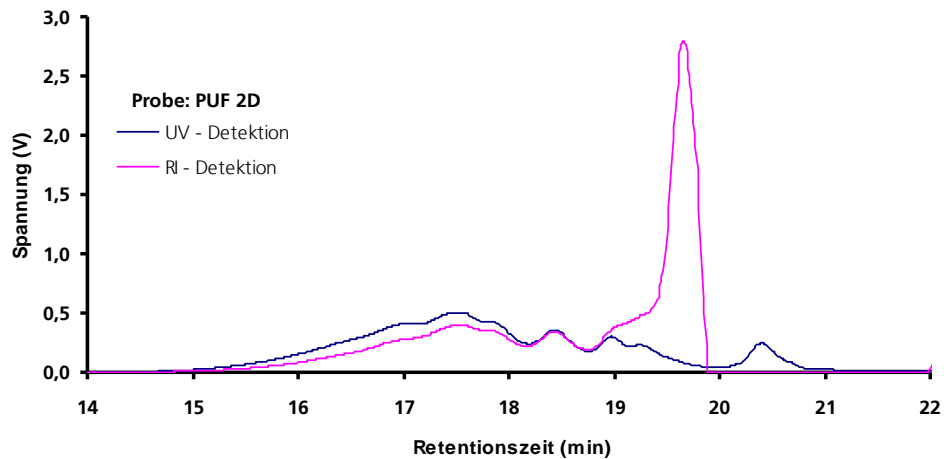


Abb. 5.34: GPC-Diagramm PUF 2 D (Probenahme nach 75 min, pH 11,2)

In Abbildung (Abb. 5.35) wird im GPC-Diagramm der Kondensationszustand nach 100 min erfasst. Der Anteil an methylierten Harnstoffverbindungen ist verschwunden und der freie Harnstoffanteil ist weiter gestiegen. Der Kondensationsgrad der Klebstoffmatrix nimmt zu. Dies ist ersichtlich an den hochmolekularen Substanzen, die bis einer Retentionszeit von 13 min erscheinen.

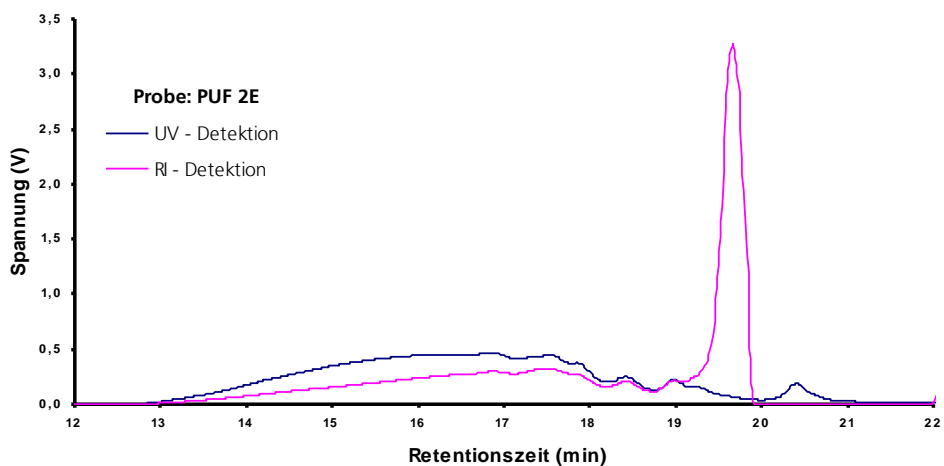


Abb. 5.35: GPC-Diagramm PUF 2 E (Probenahme nach 105 min, pH 11,2)

Im GPC-Diagramm (Abb. 5.36) liefert den Reaktionszustand am Ende der Kondensation von PUF 2 E. Deutlich zeigt sich ein Kurvenverlauf für ein PF-Kondensat mit freiem Harnstoff. Dieses Ergebnisse der Untersuchungen mittels GPC sind vergleichbar mit einem mit Harnstoff verstärktem Phenolharz (siehe Abschnitt 5.2.1. Abb. 5.9).

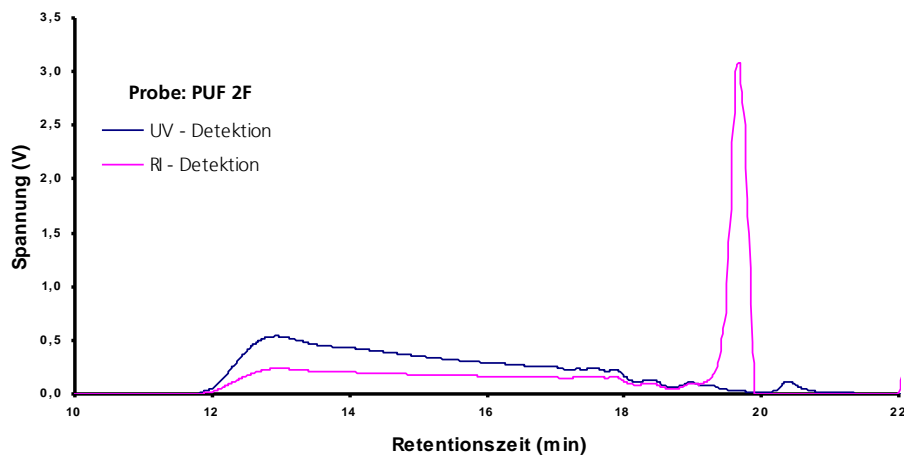


Abb. 5.36: GPC-Diagramm PUF 2 F (Probenahme nach 120 min, pH 11,2)

Nachdem im alkalischen Bereich einmal mit der Vorlage von methylierten Harnstoff (Syntheseriehe 1) und sowohl mit Phenol (Syntheseriehe 2) die PUF Kondensation durchgeführt wurde, wird die Syntheseriehe 3 mit einem sauren Ansatz verfolgt.

Syntheseriehe 3 (saure Kondensation)

1 mol Phenol wird in einer 30 %igen Formaldehyd-Lösung (50 ml) gelöst. Der pH-Wert stellt sich auf 3,0 ein. Dann werden 96 g DMU (0,8 mol) löffelweise dazugeben. Diese Mischung wird auf 90 °C für 90 min erhitzt.

Beobachtungen:

Die Lösung hat am Ende eine weißliche Färbung, welche eher typisch für UF-Klebstoffe oder PF-Harze des Typs Novolak ist.

Ergebnisse:

Feststoffgehalt: 55 %

Viskosität: 200 mPa*s

In der GPC-Analyse (Abb. 5.37) zeigt sich, dass nur ein geringer Teil des Harnstoffes und des Phenols kondensiert sind. Im Bereich der höhermolekularen Polymeranteile (Retentionzeit 11,5 bis 14) sind vor allem UF Moleküle detektiert worden. Es kann davon ausgegangen werden, dass sowohl eine Novolak- und eine Aminoplast-Kondensation parallel zueinander stattgefunden haben. Dies stimmt auch gut mit den Beobachtungen überein.

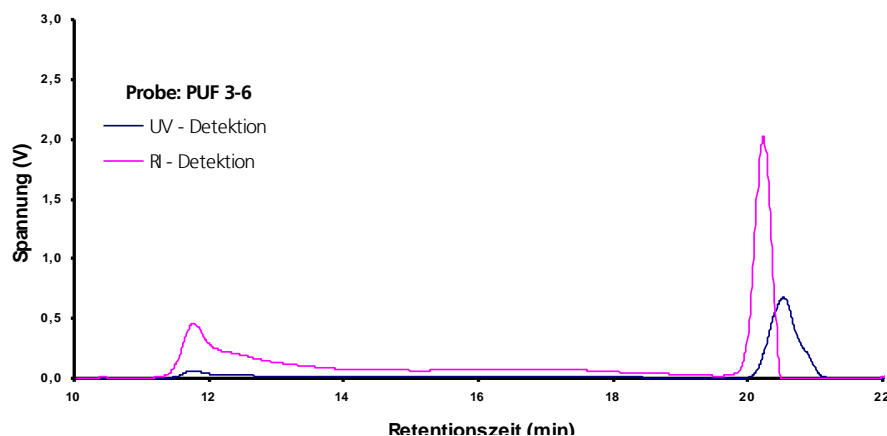


Abb. 5.37: GPC-Diagramm PUF 3-6 (Ende der Kondensation)

Da die alkalische Kondensation (Syntheseriehe 1 und 2) und die rein saure Kondensation (Syntheseriehe 3) keine zufriedenstellenden Ansätze lieferten wurde in der Syntheseriehe 4 erst sauer kondensiert und dann weiter im alkalischen Bereich.

Syntheseriehe 4 (saure und alkalische Kondensation)

70 ml Formaldehydlösung wird mit 94 g Phenol (1 mol) auf 90 °C erwärmt. Dabei stellt sich automatisch der pH-Wert 3 ein. Dann werden langsam 94 g DMU (1 mol) dazugegeben. Die Reaktion wird mit 100 ml Wasser abgebrochen. Der pH-Wert wird mit Natriumhydroxid (fest) auf 10,0 eingestellt und bei 90 °C für 100 min weiterkondensiert.

Beobachtungen:

Bei der Zugabe von DMU kommt es zu einer exothermen Reaktion. Nach Zugabe von Wasser bildet sich ein 2-Phasengemisch. Bei der anschließenden, alkalischen Kondensation zeigte sich keine weitere polymere Reaktion durch die Erhöhung der Viskosität. Nach dem Abkühlen tritt wieder eine Phasentrennung auf.

Ergebnisse:

Der Gesamtfeststoffgehalt und die Viskosität konnten durch die Phasentrennung nicht bestimmt werden. Die feste und die darüberstehende flüssige Phase wurden getrennt und mit Hilfe der GPC untersucht. Es kommt, wie in beiden GPC-Diagrammen in den Abbildungen (Abb. 5.38; Abb. 5.39) ersichtlich, auch zur Kondensation der phenolischen Komponente. Die feste untere Fraktion zeigt daneben noch niedermolekulare Harnstoff-Formaldehyd-Oligomere (Abb. 5.38). In der flüssigen Phase sind vorwiegend Monomethylolharnstoff und Harnstoff (Abb. 5.39) und daneben auch phenolischen Komponenten zu finden. Beide Phasen enthalten zusätzlich freies Phenol.

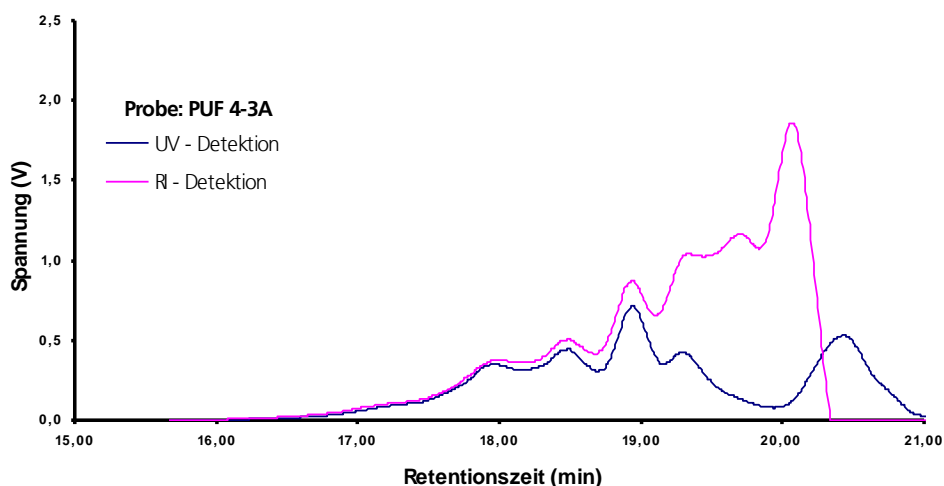


Abb. 5.38: GPC-Diagramm PUF 4-3 A feste Fraktion

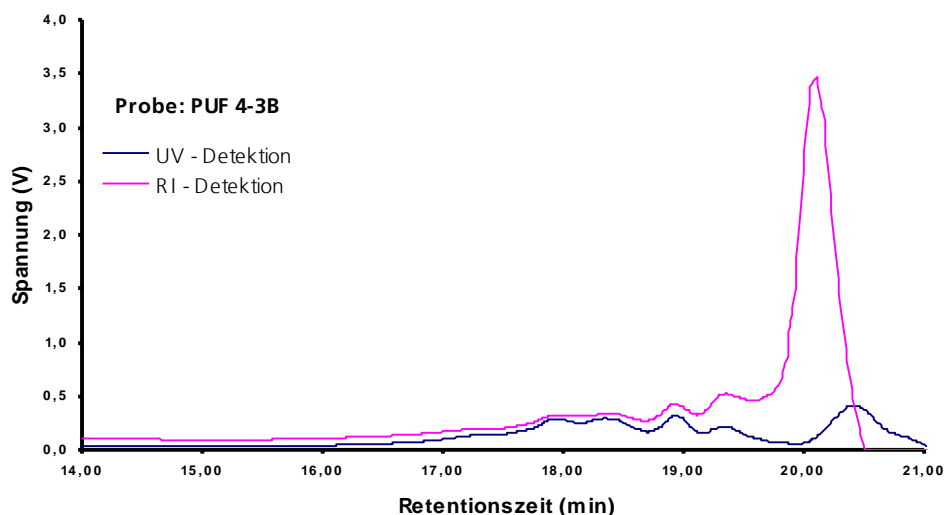


Abb. 5.39: GPC-Diagramm PUF 4-3 B flüssige Phase

Die exotherme Reaktion am Anfang der Synthese ist typisch für UF-Vorkondensate mit einem Molverhältnis U:F = 1:2. DMU ist eine Verbindung aus zwei Molekülen Formaldehyd mit einem Molekül Harnstoff. Sie stellt die Grundpolymereinheit für die UF-Kondensation dar. Es ist anzunehmen, dass das Phenol unter diesen Bedingungen nicht reaktiv genug.

Eine Syntheseriehe mit kombinierten Bedingungen, hier eine sauren Kondensationsphase und dann eine anschließende, basische Kondensationsphase zeigt auf, dass es zu Phasentrennungen kommt. Diese Ergebnisse konnten auch bei TOMITA [68] beobachtet werden. UF-Kondensate wurde unter sauren Bedingungen Phenol zugegeben und kondensiert. Ein weiterer Kondensationsschritt erfolgte dann im alkalischen Bereich.

Zwischenergebnis

Sowohl der saure Ansatz als auch der basische Ansatz, bzw. auch die Kombination von beiden chemischen Umgebungen als Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation zeigen keinen weiterführenden Ansatz. Es musste eine andere, neue Lösung gefunden werden.

Ionenaustauscher bieten dabei einen neuartigen Lösungsansatz. Es können sowohl reine Anionenaustauscher oder Kationenaustauscher bzw. auch eine Kombination von beiden mit unterschiedlichen Mengenanteilen zum Einsatz gelangen und stellt ganz neue Möglichkeiten für die Synthese eines PUF-Copolymers dar. Erfahrungen bzw. Literatur zur Synthese von Pheno- und Aminoplastklebstoffen lagen bislang nicht vor.

In der nachfolgenden Syntheseriehe kamen erstmalig Ionenaustauscher zur Anwendung. Hier ging es darum, die Erfahrung mit dieser Art der Aktivierung von Molekülen und die Möglichkeiten auszutesten. Es stellte sich folgende Fragen.

Ist eine Aktivierung der Monomere über Ionenaustauscher möglich?

Wie ist das Verhalten von Ionenaustauschern gegenüber Säuren und Basen bei den Kondensationsreaktionen gleich?

Erlauben Ionenaustauscher ein ganz spezifisches Umfeld für die Monomere zu schaffen, damit eine Copolymerisation von Phenol, Harnstoff und Formaldehyd gelingt?

Syntheserieihe 5 (saure Kondensation mit Ionenaustauschern)

94,11 g (1 mol) Phenol, 60,06 g DMU (0,5 mol), 154,17 g Wasser und 4 g Amberlite IRC 50 (feucht) werden in einen 500 ml-Dreihalskolben eingewogen und im Ölbad bis auf 90 °C unter Rückfluss erhitzt. Es werden nochmals 4 g Amenerlite IRC 50 (feucht) zugesetzt und weitere 70 min bei 90 °C gerührt. In die Lösung werden weitere 0,5 mol (60,06 g) DMU gelöst und für 3,5 h unter Rückfluss kondensiert.

Beobachtungen:

Bei ca. 40 °C wird die anfänglich milchig trübe Suspension klar. Die Kondensationstemperatur von 90 °C wurde nach 39 min erreicht. Von diesem Zeitpunkt an bleibt die Temperatur konstant bei 90 °C (± 2 °C). Nach ca. 10 min nahm die bis dahin farblose Lösung eine leichte bräunliche Farbe an. Eine leichte Eintrübung war nach 30 min zu beobachten.

Das Endprodukt trennt sich beim Abkühlen in einen schleimigen, klebrigen, leicht bräunlich gefärbten Niederschlag und in einen wässrigen, milchig weißen Überstand. Beim Verdünnen mit Wasser flockt der Überstand weiß aus.

Ergebnisse:

Durch die Phasentrennung konnte der Feststoffgehalt und die Viskosität nicht ermittelt werden und die feste und die darüberstehende flüssige Phase wurden getrennt in der GPC analysiert.

In beiden GPC-Diagrammen (Abb. 5.40, Abb. 5.41) zeigt sich ein identischer Anteil eines PF-Kondensates, das größere Mengen an freiem Phenol enthält. Im weißen Überstand (obere Fraktion) liegt dagegen ein deutlich größerer Anteil an UF-Oligomeren vor (Abb. 5.41). UF-Polymerisationskondensate besitzen nur eine begrenzte Wasserverträglichkeit und flocken daher bei Zugabe von Wasser aus. In der unteren Fraktion findet sich dagegen nur ein geringerer Anteil. Auffallend ist hier der hohe Anteil an freiem Harnstoff (Abb. 5.41)

Ergebnisse:

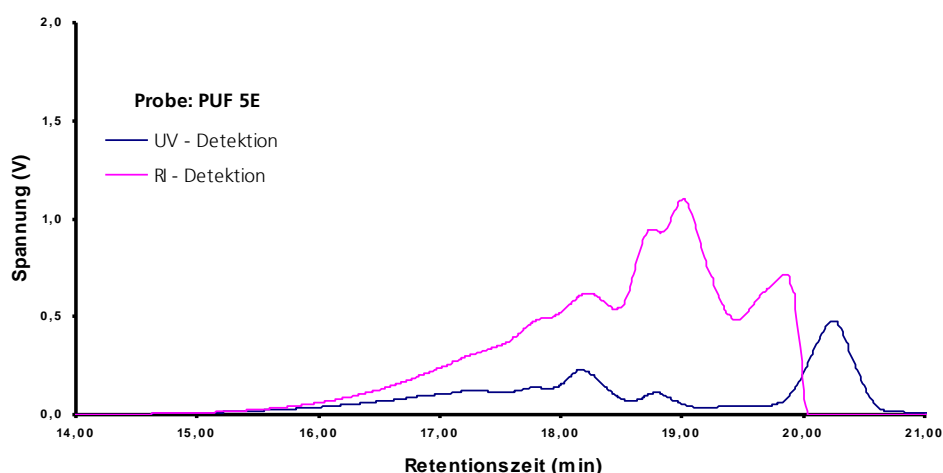


Abb. 5.40: GPC-Diagramm PUF 5E (Ende der Kondensation, obere Fraktion)

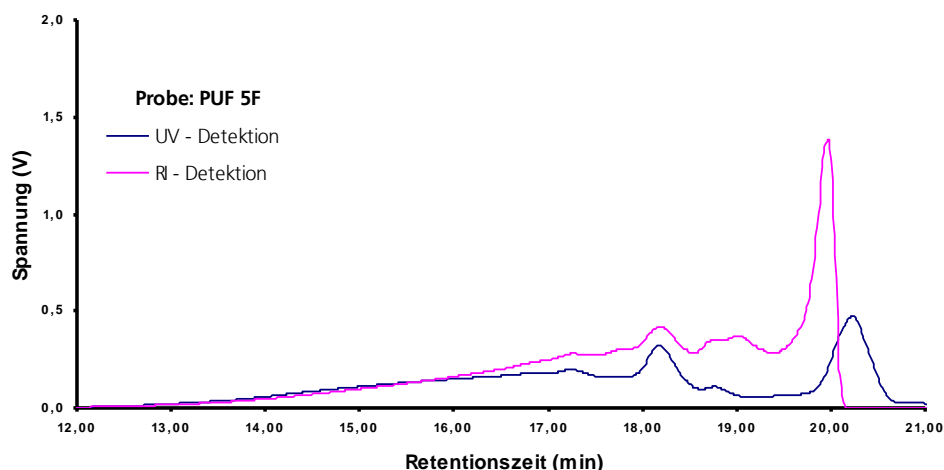


Abb. 5.41: GPC-Diagramm PUF 5B (Ende Kondensation, untere Fraktion)

Schlussfolgerungen aus den Vorversuchen 1-5

Nach den Synthesereihen 1 bis 5 erfolgte eine umfassende Auswertung. Die Erfahrungen und Ergebnisse wurden interpretiert und zusammengefasst. Beim Einsatz von allen drei Monomeren für die PUF-Synthese, konnten die optimalen Reaktionsbedingungen für alle drei Ausgangsstoffe noch nicht zufriedenstellend gefunden werden, ohne dass es zu einer Phasentrennung kommt. Alkalische Bedingungen und hohe Temperaturen führten eher zu einer Kondensation einer Phenolharzmatrix. Im sauren Bereich kam es zur Bildung eines Harnstoff-Formaldehydharzes, welches freies Phenol enthält. Der optimale pH-Wert liegt danach im Bereich um pH 7. Dann sind aber keine freien H^+ - und OH^- -Ionen für die Aktivierung bzw. Methylierung der Stoffe Phenol und Harnstoff vorhanden. In weiteren Versuchen wurden daraufhin Vorkondensate eingesetzt (methylierte Phenole und Harnstoffe). Hier konnten bei den jeweiligen bevorzugten pH-Werten teilweise Ummethylierungen beobachtet und nachgewiesen werden. Gleichzeitig traten Phasentrennungen auf. Es konnten mit den bisher durchgeführten Synthesewegen keine einheitliche PUF-Matrix mit niedrigen Anteilen von Harnstoff und Phenol ohne Phasentrennung kondensiert werden.

Eine weitere Idee war es, um optimale Bedingungen für die Kondensation zu schaffen, bei pH 7 mit einer Mischung eines kationischen und eines anionischen Ionenaustauscher zu arbeiten. In der flüssigen, äußeren Phase ergibt sich ein neutraler pH-Wert, während im Inneren des Katalysators sowohl basische als auch saure Zentren für die Aktivierung des Phenols und des Harnstoffes zu Verfügung zu stellen.

Es werden dazu UF- und PF-Vorkondensate hergestellt. Diese werden dann zusammengeführt und unter heterogener Katalyse weiter kondensiert. Der hohe Anteil von Formaldehyd durch die beiden Vorkondensate wurde in dieser Phase der Versuche in seiner Wichtigkeit zurückgestellt und unberücksichtigt gelassen.

Synthesereihe PUF 6 (heterogene neutrale Katalyse)

PF-Vorkondensat:

2,5 mol Formaldehydlösung wird auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und mit 1 mol Phenol (94,0 g) versetzt. Die Mischung wird für 15 min auf 90 °C gehalten.

UF-Vorkondensat:

2,0 mol Formaldehydlösung (162,3 ml) werden auf einen pH-Wert auf 7,5 eingestellt und mit 1 mol Harnstoff (60,6 g) versetzt. Diese Mischung wird 15 min bei 70 °C erwärmt.

Die beiden Vorkondensate werden vereinigt und mit halbkonzentrierter Schwefelsäure neutralisiert. In diese Mischung werden 2 g IRA 67 (schwach basisch) und 1 g IRA 50 (schwach sauer) als Katalysator gegeben. Bei 90 °C wird weiter kondensiert und zur unterschiedlichen Kondensationszeiten werden Proben für die GPC gezogen.

Ergebnisse:

Das Vorkondensat PF (Abb. 5.42) zeigt einen geringen Anteil an freiem Phenol, so dass fast alles in methylierter Form vorliegt. Der oligomere Anteil zeigt sich bei einer Retentionszeit von 17 min bis 18 min Retentionszeit, welches auf aktive angereicherte PF-Oligomere hinweist.

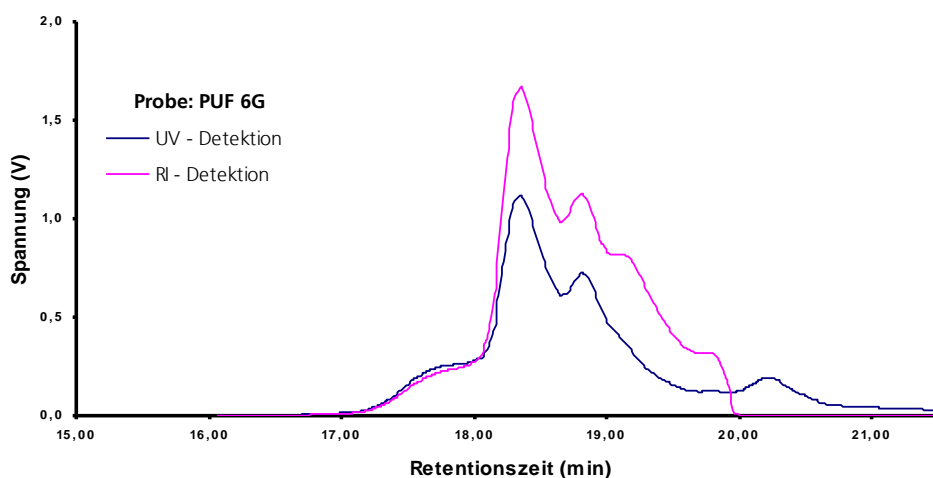


Abb. 5.42: GPC-Diagramm eines Phenolformaldehyd-Vorkondensats

Nach der Vereinigung der UF- und PF-Vorkondensate und 15 min Kondensationszeit (Abb. 5.43) zeigt sich keine größere Veränderung der Anteile von freiem Phenol und freiem Harnstoff. Es baut sich eine höher molekulare Klebstoffmatrix auf.

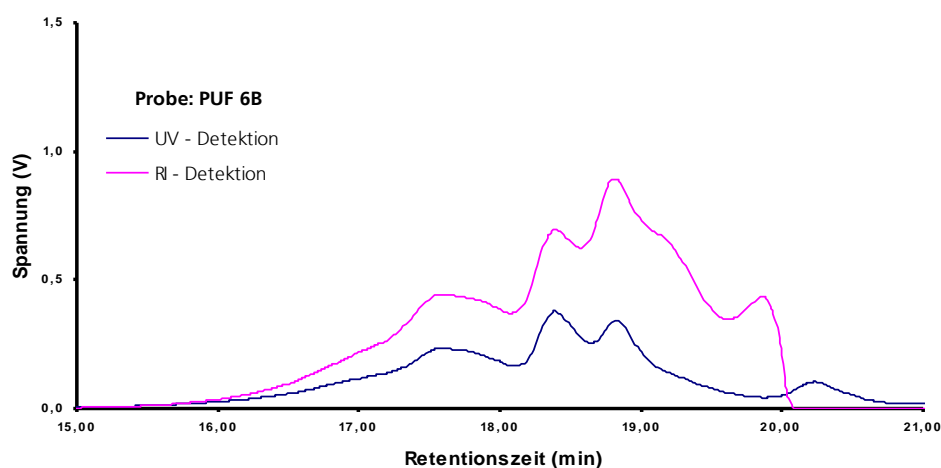


Abb. 5.43: GPC-Diagramm eines PUF-Kondensats (15 min Kondensation bei 90 °C)

Nach 75 min Kondensationszeit ist eine einheitliche Linienführung zwischen dem RI und UV Detektor im GPC-Diagramm ersichtlich. Der Anteil vom freien Harnstoff und freiem Phenol ist weiterhin gering (Abb. 5.44).

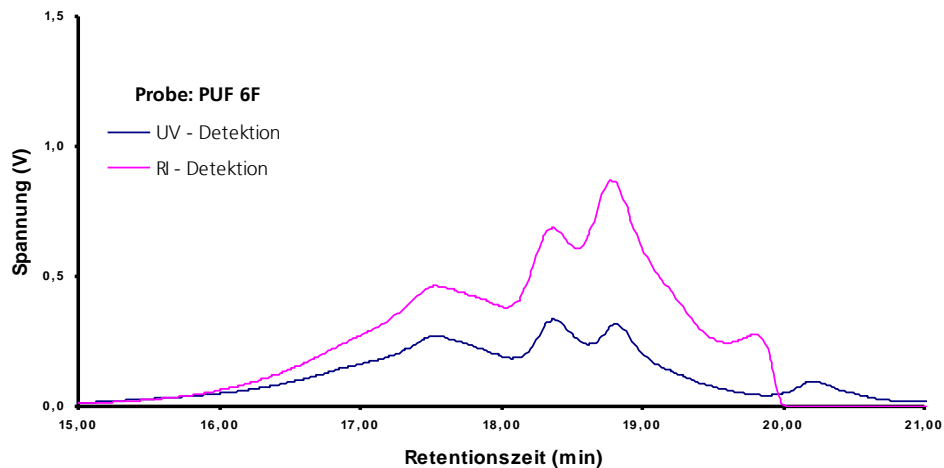


Abb. 5.44: GPC-Diagramm eines PUF-Kondensats (Ende der Kondensation, 75 min bei 90 °C)

Die Kondensation wird ca. bei einer Viskosität bei 400mPas (25°C) abgebrochen und das Kondensat kühlte ab. Dabei konnte beobachtet werden, dass sich drei Phasen ausbildeten, die mit Hilfe der GPC untersucht wurde.

Die Phasentrennung am Ende der Kondensation zeigt innerhalb der einzelnen drei Fraktionen keine deutliche Änderung der Linienführung der GPC-Diagramme. In allen Phasen ist der Anteil an freiem Harnstoff und Phenol gering und auch methylierte Verbindungen sind nur in geringen Anteilen vorhanden. Es scheinen sich die Phasen aufgrund ihres molekularen Aufbaus innerhalb der PUF-Struktur zu trennen. In Abbildung (Abb. 5.45) wird das PUF-Kondensat PUF 6 in der oberen Phase dargestellt. Der Anteil an hochmolekularem PUF-Kondensat ist geringer, als in der mittleren und unteren Fraktion (Abb. 5.46, Abb. 5.47). Die obere Fraktion stellt ein PUF-Kondensat mit geringeren Molmassen dar.

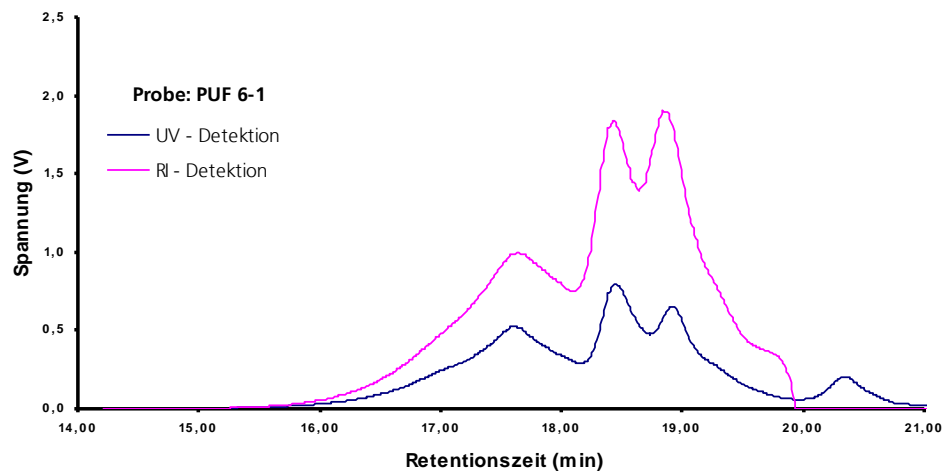


Abb. 5.45: GPC-Diagramm eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates PUF 6 (Ende der Kondensation, Obere Phase)

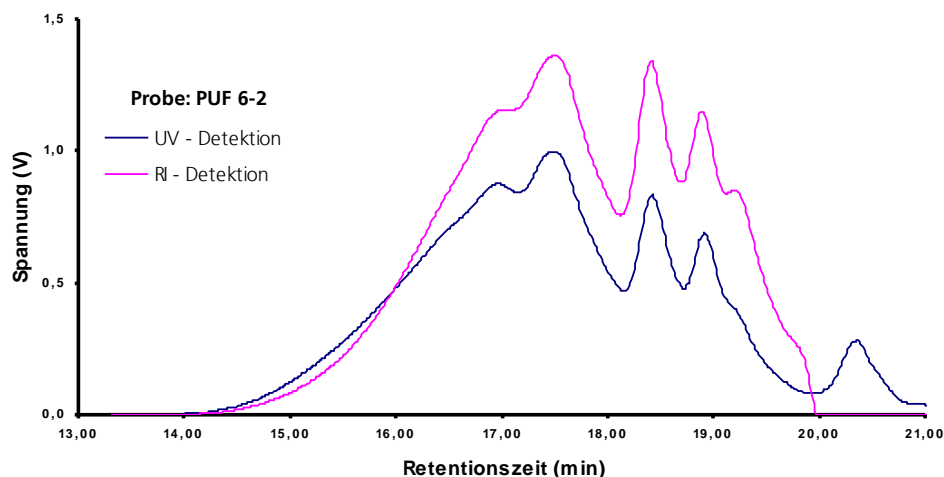


Abb. 5.46: GPC-Diagramm eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates PUF 6 (Ende der Kondensation, mittlere Phase)

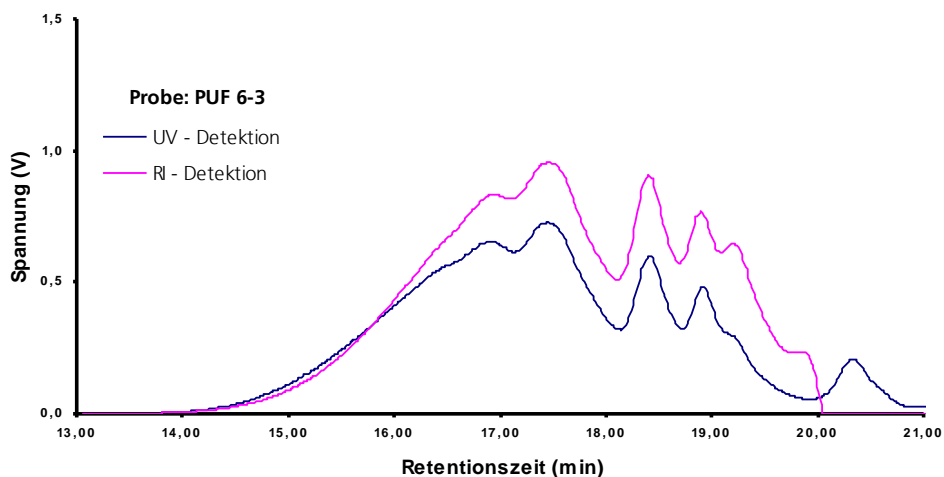


Abb. 5.47: GPC-Diagramm eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensates PUF 6 (Ende der Kondensation, untere Phase)

Mit dieser Synthesemethode konnte erstmalig ein PUF-Copolymer mit geringen Anteilen an freiem Harnstoff und Phenol synthetisiert werden. Das kondensierte PUF 6F (Abb. 5.44) trennte sich in drei Phasen auf. Die GPC Untersuchung ergab eine einheitliche Linienführung beider Detektoren in allen drei Phasen. Die obere Phase stellte eher die niedermolekulare Fraktion des PUF-Klebstoffes dar. Hier kann jetzt die Analytik von MALDI-TOF und ^{13}C NMR- Spektroskopie ergänzende Aussagen zu den einzelnen Phasen und ihrer Unterschiedlichkeit auf molekularen Ebene geben.

Es stellten sich weitere Fragen.

Wie sieht das PUF auf atomarer Ebene aus?

Ist das synthetisierte PUF-Polymer aus einem Block- oder einer alternierende Polymermatrix aufgebaut?

Schlussfolgerungen aus den Versuchen 5 und 6

Die Versuche 5 und 6 haben gezeigt, dass bei der Synthese eine einheitliche Klebstoffmatrix geschaffen werden konnte, die nur noch geringe Anteile an freien Monomeren aufweist. Durch die Bildung der drei Phasen ist die Homogenität des Klebstoffsystems noch nicht erreicht. Mit der Erfahrung der Synthesereihe 5 bzw. 6 führten die weiteren Versuche in die optimierende Synthese

der Herstellung von Vorkondensaten. Die reine Aktivierung von Phenol und Harnstoff als methylierte Verbindungen in Abhängigkeit von dem pH-Wert, der Temperatur und der Zeit stand als nächstes Ziel im Vordergrund.

Syntheserieihe PUF 7 (heterogene neutrale Katalyse)

PF-Vorkondensat:

2 mol Formaldehydlösung werden auf einen pH-Wert von 10,0 eingestellt und mit 1 mol Phenol (94,0 g) versetzt. Es wird ein pH-Wert von 7,8 gemessen. Die Mischung wird auf 90 °C über 30 min gehalten.

Im GPC-Diagramm (Abb. 5.48) zeigt sich beim PF-Vorkondensat, dass etwa 20 % des Phenols nicht umgesetzt worden sind. Der freie Phenolpeak befindet sich bei 20,5 min in der UV-Detektion. Die anderen drei zusammenhängenden Peaks zwischen 18 bis 20 min können als methylierten Phenole interpretiert werden. Diese sind sowohl in der UV- und RI-Detektion erkennbar vorhanden. Bei diesen Versuchsbedingungen werden kaum oligomere PF-Verbindungen gebildet, sondern nur das Phenol methyliert. Für eine weitere Copolymerisation ist dies die beste Voraussetzung ein alternierendes Copolymer zu erhalten, da nur das Monomer aktiviert wurde und nicht schon eine Teilpolymerisation eingetreten ist. Phenol ist auch hier eine geeignete Komponente, da die Aktivierungsenergie sehr hoch ist und damit der Spielraum die Methylierungsreaktion gezielt gesteuert werden kann.

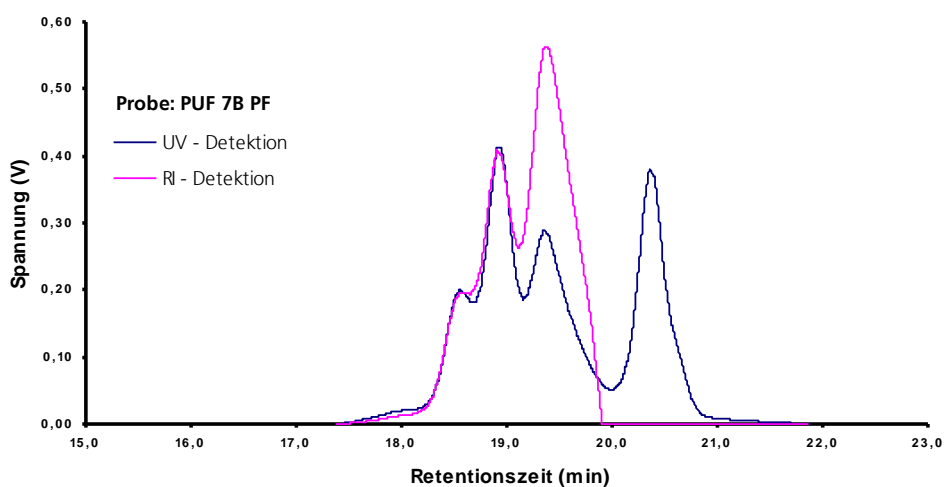


Abb. 5.48: GPC-Diagramm des PF-Vorkondensates PUF 7B

UF-Vorkondensat:

2,0 mol Formaldehydlösung (162,3 ml) wird auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt und mit 1 mol Harnstoff (60,6 g) versetzt. Die Reaktion verläuft bei Raumtemperatur.

Das GPC-Diagramm zeigt das UF-Vorkondensat von PUF 7. Die rechte Schulter des Diagramms stellt den freien Harnstoff bei 19,8 min dar. Des Weiteren folgen von rechts nach links gesehen Mono-, Di- und Trimethylolharnstoff. Bei einer Retentionszeit von 17,0 min bis 18,0 min im Diagramm befinden sich Oligomere des Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates.

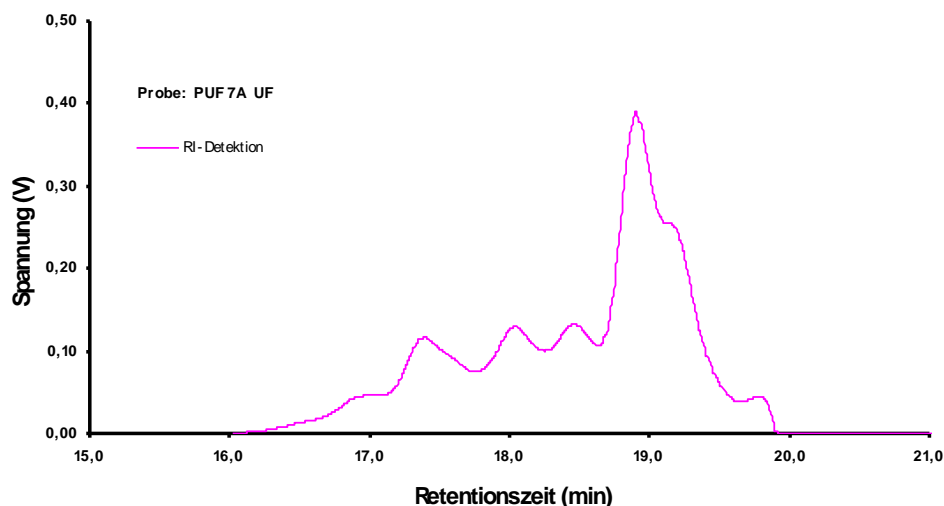


Abb. 5.49: GPC-Diagramm des UF-Vorkondensates PUF7A

Harnstoff ist als Monomer reaktiver als Phenol und so kommt es bei diesen Synthesebedingungen bereits zu einer Ausbildung eines Polymergerüsts. Dies ist deutlich in dem Oligomeranteil zwischen 16 und 18,5 min im GPC-Diagramm zu sehen. Für eine weiterführende PUF-Synthese ist dieses Vorkondensat für ein ideales alternierendes Copolymer nachteilig, da sich bereits Harnstoff-Formaldehyd-Einheiten mit höheren Molekulargewicht gebildet werden haben.

Syntheseriehe PUF 8 (saure Katalyse)

PF-Vorkondensat:

3 mol Formaldehydlösung werden auf einen pH-Wert von 10,5 eingestellt und mit 1 mol Phenol (94,0 g) versetzt. Die Mischung wird auf 90 °C und 15 min gehalten.

Durch die Erhöhung des Formaldehydgehaltes von 2 mol (Versuch 7) auf 3 mol (Versuch 8) ist der Anteil des freien Phenols unter 3 % im Vorkondensat gesunken (Abb. 5.50).

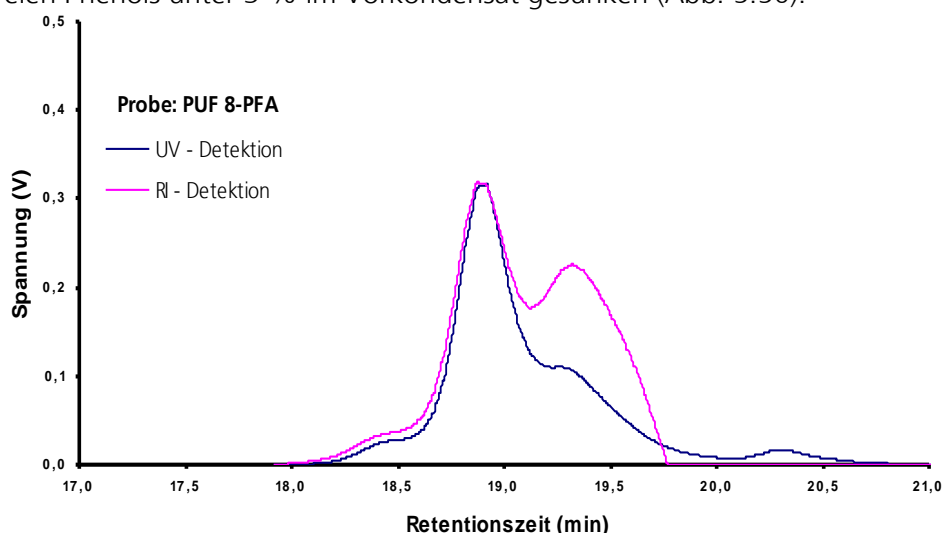


Abb. 5.50: GPC-Diagramm des PF-Vorkondensates PUF 8

UF-Vorkondensat:

1,5 mol Formaldehydlösung (162,3 ml) wird auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt und mit 1 mol Harnstoff (60,6 g) versetzt. Die Umsetzung findet bei Raumtemperatur statt.

Anschließend werden die Kondensate vereinigt und unter sauren Bedingungen (pH 5) bei 90 °C kondensiert.

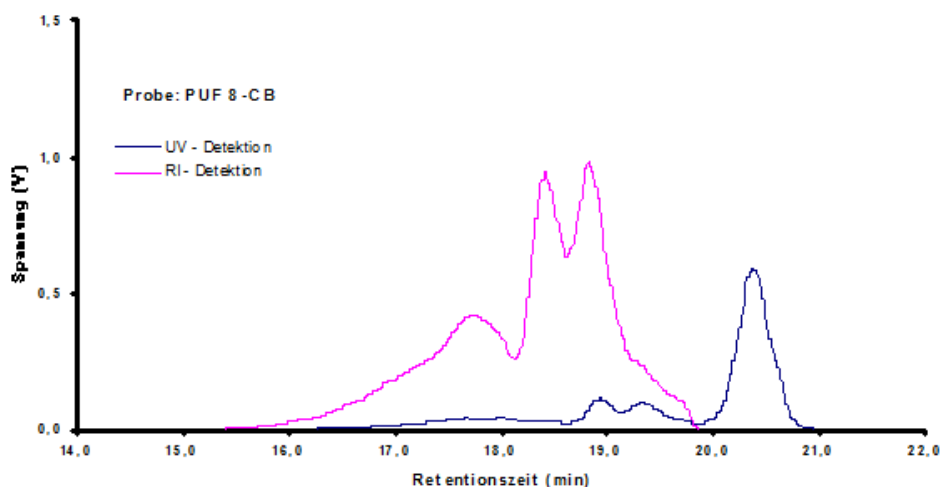


Abb. 5.51: GPC-Diagramm des PUF-Kondensats (Kondensation nach 75 min)

Im GPC-Diagramm (Abb. 5.51) wird deutlich, dass sich nach der Vereinigung der beiden Vorkondensate bei diesen Synthesebedingungen wieder freies Phenol bildet. Es liegt ein UF-Kondensat, ein PF-Novolak und freies Phenol vor. Hier wird zum ersten Mal beobachtet, dass bereits gebildete, methylierte Phenole (vgl. Abb. 5.50) wieder zu freiem Phenol zurückreagieren. Ein Vorgang über den bislang in der Literatur noch nicht berichtet wurde, weil davon ausgegangen wird, dass die C-C-Verknüpfung zwischen Phenol und Formaldehyd sehr stabil ist. Dies steht vermutlich im Zusammenhang mit max. 3 möglichen Verknüpfungen von Phenol an Formaldehyd (2 ortho- und 1 para-Position). 2,5 mol Formaldehyd scheint hier die optimale Menge für die Aktivierung von Phenol für die PUF-Synthese zu sein. Die nächste Synthesereihe wird dann mit 2,5 mol Formaldehyd angesetzt.

Synthesereihe 9

Bei der Synthesereihe 9 ist die Kondensationsphase der beiden Vorkondensate nicht rechtzeitig abgebrochen worden. Das PUF war fest im Kolben und konnte nicht weiter untersucht werden, da das feste Polymer nicht mehr löslich war. Der Ansatz wurde in der Synthesereihe 10 wiederholt.

Synthesereihe 10 (heterogene neutrale Katalyse)

PF-Vorkondensat:

2,5 mol Formaldehydlösung wird mit 13,28 g NaOH (fest) vermischt und mit 1 mol Phenol (94,0 g) versetzt. Die Lösung wird auf 90°C erwärmt. Der pH-Wert beträgt vor der Erwärmung 10,2.

Die GPC-Diagramme (Abb. 5.52 und Abb. 5.53) stellen ein PF-Vorkondensat vor und nach der Erwärmung dar.

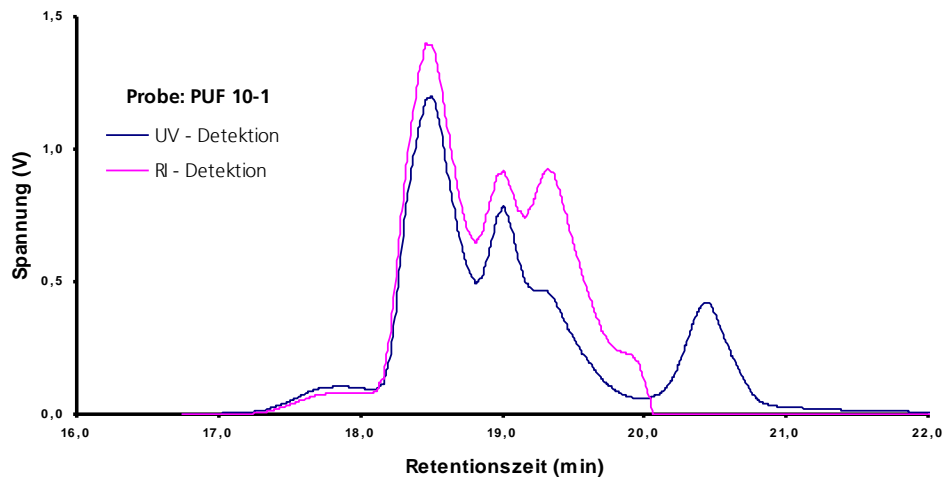


Abb. 5.52: GPC-Diagramm des PF Vorkondensats PUF 10-1 vor der Erwärmung

Nach dem Erwärmen ist das Phenol fast vollständig zu Methylophenolen und Oligomeren umgesetzt worden.

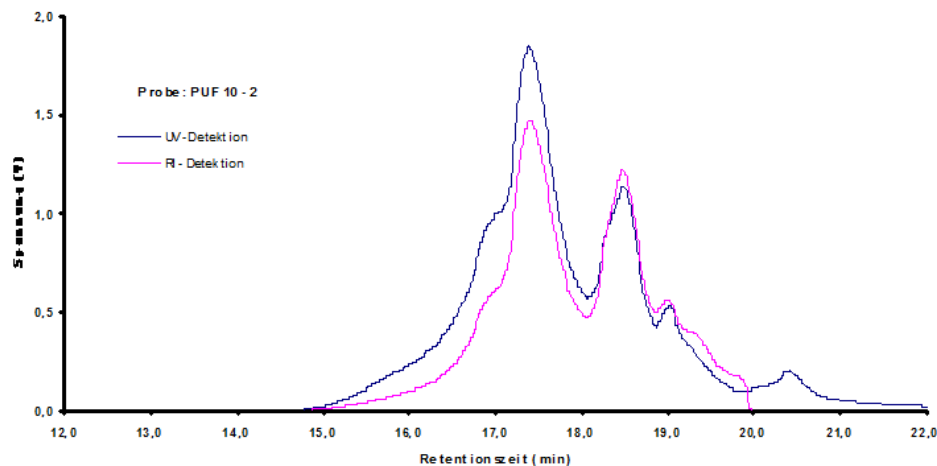


Abb. 5.53: GPC-Diagramm des PF-Vorkondensats PUF 10-2 nach der Erwärmung

UF-Vorkondensat:

1 mol Harnstoff wird in 2 mol Formaldehydlösung gelöst und anschließend mit 50 %iger Natriumhydroxidlösung auf pH 9 eingestellt. Die Reaktion läuft bei Raumtemperatur ab.

Nach dem Vermischen der beiden Vorkondensate PF und UF wird mit halbkonzentrierter Schwefelsäure neutralisiert und es werden 4 g IRA 67 und 2 g IRC 50 zugesetzt.

Nach der Vereinigung der Vorkondensate und der Neutralisation liegt eine Mischung der beiden Vorkondensate vor. In dem GPC-Diagramm der Mischung von dem UF und dem PF-Vorkondensat können das freie Phenol und die methylierten Harnstoffe deutlich erkannt werden.

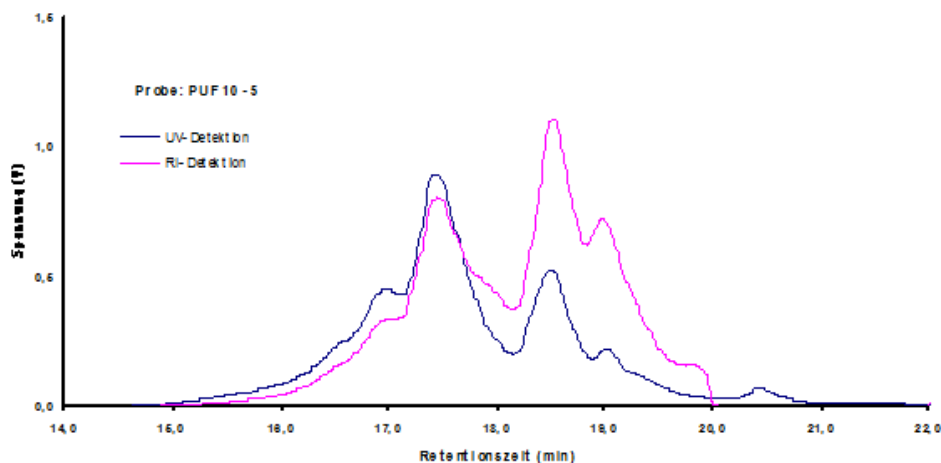


Abb. 5.54: GPC-Diagramm des Gemisches von UF- und PF-Vorkondensat

Bei einer Viskosität von 400 mPas wurde die Kondensation bei 90°C und nach 130 min abgebrochen. Der pH-Wert lag bei 6,98. Die Kondensationszeit ist deutlich zu lang, da die molekulare Verteilung des PUF-Copolymer einen stark erhöhten Anteil von molekularen Verbindungen aufweist (Abb. 5.55). Es hat sich ein sehr großer Anteil hochmolekularer, unlöslicher Verbindungen gebildet, deren Retentionszeiten in der GPC zwischen 12 und 14 min liegen. Damit kann scheinbar auch die Erklärung gegeben werden, dass es in der Versuchsreihe 9 zu hoch kondensiert wurde, obwohl die Viskositätsmessungen keinen Hinweis für einen hochmolekularen Zustand gaben.

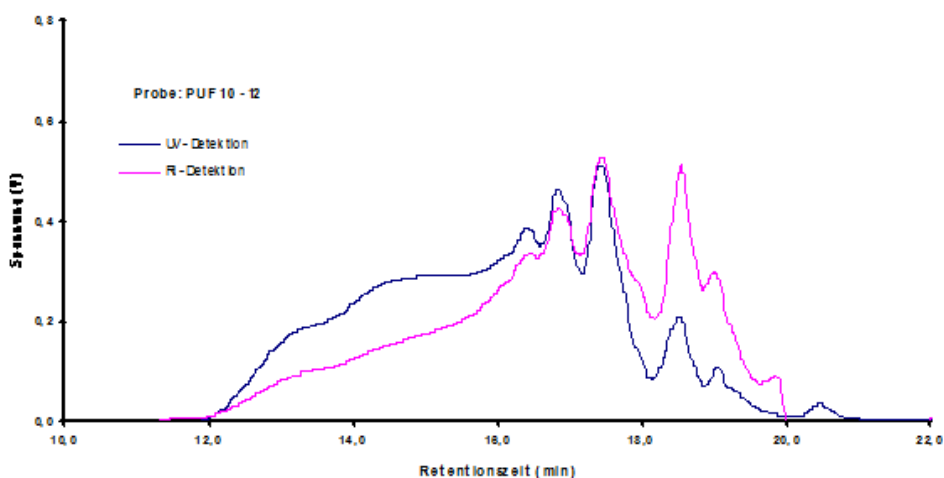


Abb. 5.55: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-12 (Ende der Kondensation)

Nach dem Abkühlen trennte sich die Polymerlösung in zwei Phasen auf. Die obere Phase (Abb. 5.56) zeigte sich mit einem weißen milchigen Aussehen. Die obere Phase wies auf einen für Klebstoffe üblichen Kondensationsgrad hin. Ein Anteil an methylierten Harnstoffen ist erkennbar und zeigt eine ähnliche Molekulargewichtsverteilung, wie die Versuchsreihe 8 (Abb. 5.56).

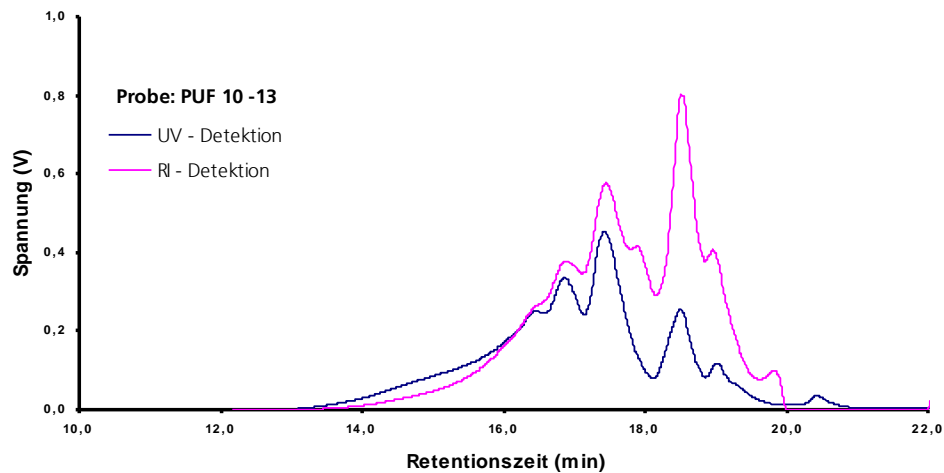


Abb. 5.56: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-12 (Ende der Kondensation, obere Phase)

Die GPC-Ergebnisse der unteren Phase (Abb. 5.57) zeigen deutlich einen hochmolekularen Anteil zwischen 12-14 min des PUF-Polymers. Der Anteil der Monomere Harnstoff und Phenol ist wie angestrebt gering.

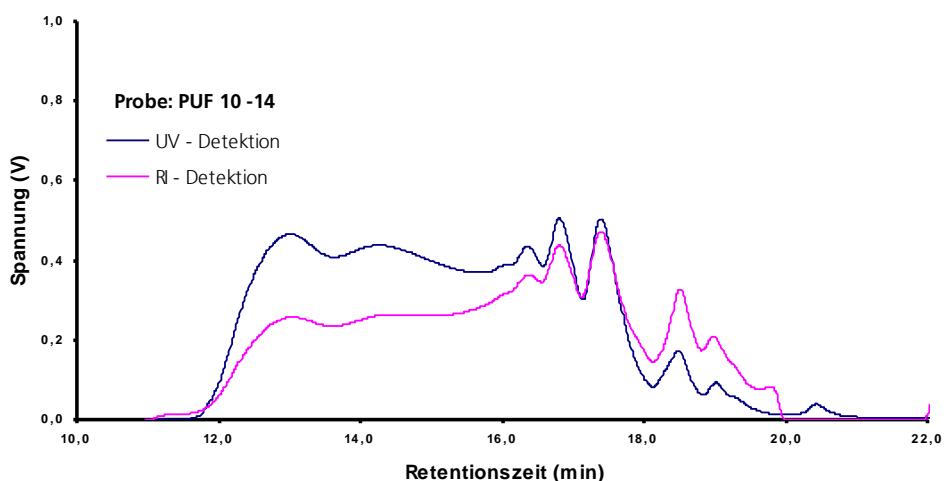


Abb. 5.57: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-12 (Ende der Kondensation, untere Phase)

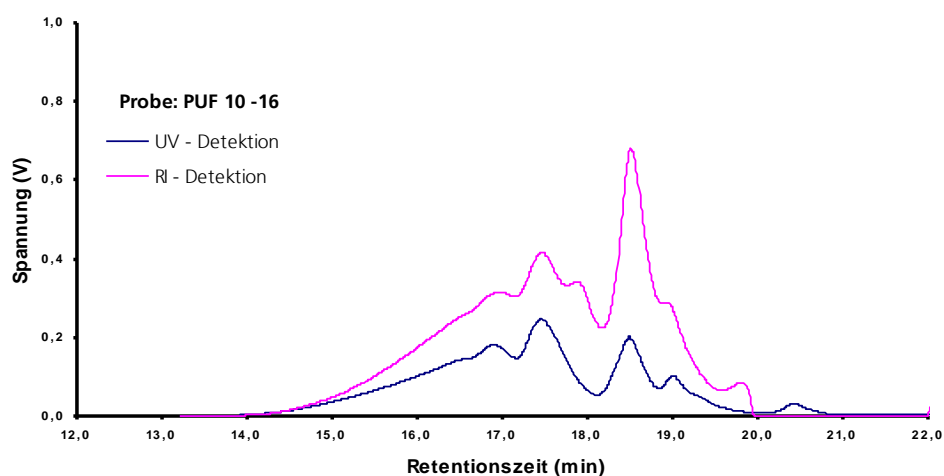
Dieses Kondensat wurde für die ersten, praktischen Klebversuche an unterschiedlichen Materialien verwendet. Es zeigten sich Anwendungsgebiete sowohl im Bereich von Holz als auch Metall.

Darauffolgend wurde das PUF 10-12-Kondensat geteilt und auf pH-Werte 5 und 8 eingestellt. Dies sollten erste, orientierende Versuche für die Lagerstabilität des PUF-Klebstoffsystems darstellen. Dabei gilt es, den Polymerisationsgrad lange aufrechtzuerhalten, welcher beim Abbruch der Kondensation über die Bestimmung der Viskosität eingestellt wurde. Bei beiden pH-Werten zeigten sich Phasentrennungen. Die einzelnen Fraktionen, wie folgend aufgeführt (Tab. 5.3), wurden in der GPC auf die Änderungen der Molekulargewichtsverteilung des PUF-Polymers in Abhängigkeit vom pH-Wert untersucht.

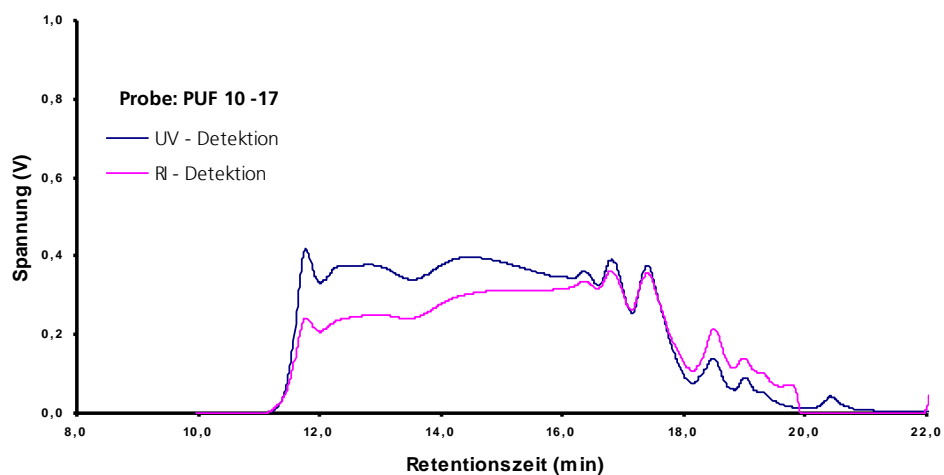
Tab. 5.3: Versuchsvarianten von PUF 10-12 für pH-Wert Untersuchungen

PUF	Phase	pH- Wert	PUF neu	Phase/ Fraktion	GPC-
PUF 10-12	Obere Phase	pH-Wert 5	PUF 10-16	obere Fraktion	Abb. 5.58
PUF 10-12	Obere Phase	pH-Wert 5	PUF 10-17	untere Fraktion	Abb. 5.59
PUF 10-12	Obere Phase	pH-Wert 8	PUF 10-18	obere Fraktion	Abb. 5.60
PUF 10-12	Obere Phase	pH-Wert 8	PUF 10-19	untere Fraktion	Abb. 5.61

Bei der oberen Fraktion des PUF-Kondensates, welches einen pH-Wert von 5 hat, sind fast nur niedermolekulare Substanzen mit einem geringen Anteil an Oligomeren aufzufinden (Abb. 5.58). Diese sind alle gut wasserlöslich und verbleiben daher in der wässrigen Phase.

**Abb. 5.58:** GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-16 (pH-Wert 5, obere Fraktion)

In dem GPC-Diagramm von PUF 10-17 (Abb. 5.59) kommt es in der unteren Fraktion zu einer Anreicherung der höhermolekularen Substanzen. Dies ist ein Vorgang, der auch bei anderen Kondensationsklebstoffen beobachtet werden kann, wenn eine „kritische“ Kondensationszeit überschritten wird.

**Abb. 5.59:** GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-17 (pH 5, untere Fraktion)

Unter alkalischen Bedingungen bei einem pH-Wert 8 kommt es, wie bei einem pH-Wert um 5, zur Phasentrennung. Es reichern sich die niedermolekularen Substanzen in der flüssigen, oberen Fraktion an (Abb. 5.60), während die hochmolekularen Polymere sich in der unteren Fraktion anreichern (Abb. 5.61). Im Gegensatz zur sauren Stabilisierung des PUF-Copolymers kann ein weiterer positiver Nebenaspekt bei der alkalischen Nachkondensation beobachtet werden. Der geringe Anteil von freiem Phenol wird durch die alkalische Umgebung methyliert und stellt eine reaktive Komponente als Phenolat-Ion im Klebstoffsystem dar.

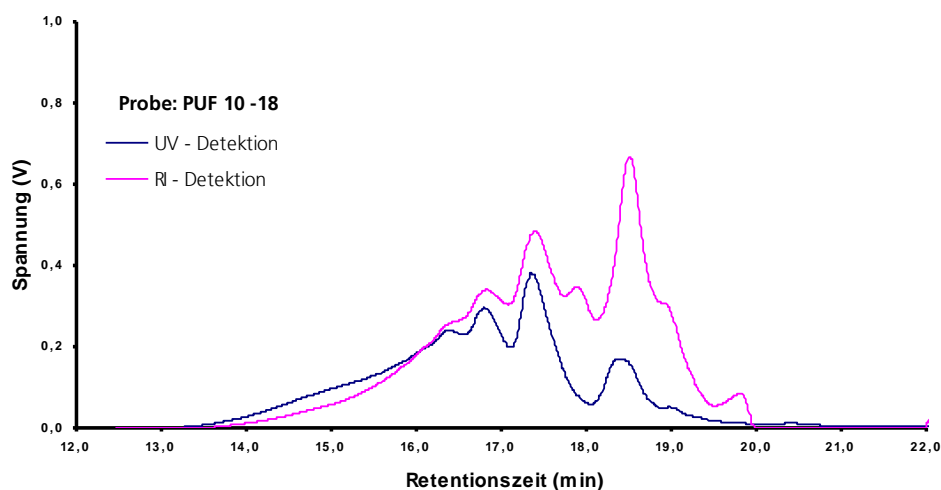


Abb. 5.60: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-18 (pH 8, obere Fraktion)

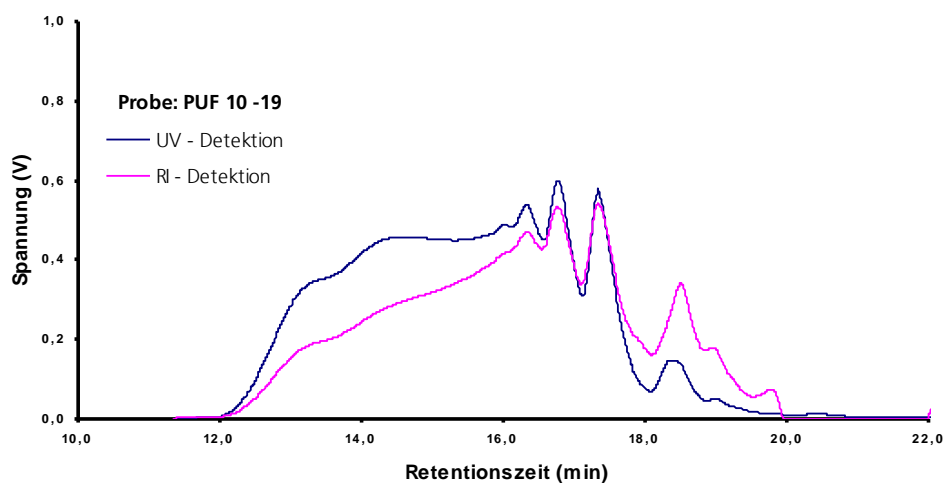


Abb. 5.61: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 10-19 (pH 8, untere Fraktion)

Schlussfolgerungen aus den Versuchen 7-10

Die Versuche 7-10 zeigen unterschiedliche Ansätze zur Optimierung der UF- und PF-Vorkondensate in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur und des pH-Wertes. Das Auftreten des Phänomens der Phasenbildung ist immer noch nicht gelöst. Es ist zu vermuten, dass dies in der atomaren Anordnung der Elemente im PUF-Copolymer liegt und damit ein Strukturphänomen darstellt. Darum gilt es nach optimierter Bildung der Vorkondensate und besseren Erkenntnissen von diesen, sich der heterogenen Katalyse nach Zusammenfügen der Vorkondensate zu widmen. Im nächsten Schritt wird ein Verfahren entwickelt, in dem den Molekülen mehr heterogener Katalysator mit reaktiven Zentren zur Verfügung gestellt wird. Es wird erhofft, dass dadurch eine

einheitliche Matrix von PUF-Komponenten entsteht und einer Phasentrennung entgegengewirkt werden kann.

Syntheseriehe 11 (heterogene neutrale Katalyse)

PF-Vorkondensat:

0,5 mol Phenol (47,0 g) wird mit 1,25 mol Formaldehydlösung (101,44 ml) vereint und mit 6,1 ml NaOH-Lösung (1 mol/l) auf einen pH-Wert von 8,0 eingestellt. Die Lösung wird auf 90°C erwärmt.

UF-Vorkondensat:

1 mol Formaldehydlösung (81,2 ml) wird mit 0,5 ml NaOH (1 mol/l) versetzt. Nach Zugabe von 0,5 mol Harnstoff (30,3 g) stellte sich ein pH-Wert von 6,2 ein. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Die Syntheseriehe 11 konnte nicht mit der Kondensation beendet werden, da nach dem Zusammenführen der Vorkondensate beim Aufheizen es zu einem Glasbruch in der Anlage kam und die ausgelaufene Lösung nicht aufgefangen werden konnte, sondern verworfen wurde. Der Ansatz wurde in der Syntheseriehe 12 wiederholt.

Syntheseriehe 12 (heterogene neutrale Katalyse)

PF-Vorkondensat:

0,5 mol Phenol (47,0 g) wird mit 1,25 mol Formaldehydlösung (101,44 ml) vereint und mit 6,1 ml NaOH-Lösung (1 mol/l) auf einen pH-Wert von 8,0 eingestellt. Die Lösung wird auf 90°C erwärmt.

UF-Vorkondensat:

1 mol Formaldehydlösung (81,2 ml) wird mit 0,5 ml NaOH (1 mol/l) versetzt. Nach Zugabe von 0,5 mol Harnstoff (30,3 g) stellte sich ein pH-Wert von 6,2 ein. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Die beiden Vorkondensate wurden vereinigt und im dargestellten Versuchsaufbau eines Rohrreaktors vorsichtig auf 90 °C erwärmt und dann bei 90 °C kondensiert. Die Abbildung (Abb. 5.62) zeigt die Handzeichnung des Versuchsaufbaus (1: PF-Vorkondensat; 2: UF-Vorkondensat; 3: temperierbarer Rohrreaktor mit Katalysatorfüllung; 4: Nachkondensation).

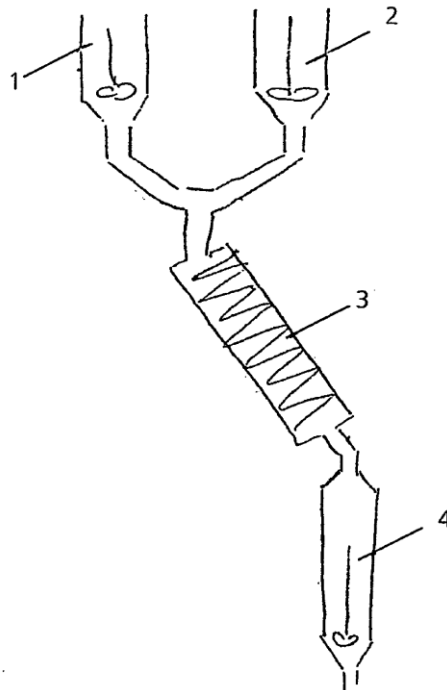


Abb. 5.62: Verfahrenstechnische Versuchsanordnung zur PUF-Copolymerisation [5]

Versuchsaufbau:

Der Katalysator (basischer und saurer Ionenaustauscher) wird in das innere Rohr ($d = 2\text{ cm}$) eines Doppelwandrohrs gefüllt. Der Mantel des Doppelwandrohrs ist mit einem Kryostaten verbunden, so dass der Rohrreaktor beheizt und gekühlt werden kann. Unten und oben wird die Katalysatorpackung mit Quarzwolle vom Auslauf und Einlauf des Klebstoffgemisches getrennt, um Aufwirbelungen beim Auftragen bzw. das untere Austragen des Katalysators zu vermeiden. Auf dem Rohrreaktor ist zusätzlich ein Tropftrichter montiert, der für die Dosierung verwendet wird. Am unteren Auslauf wird die Lösung in einem Kolben aufgefangen, der mit einem Heizpilz auf 60 °C bis 70 °C temperiert wird.

Nach dem Vermischen der beiden Vorkondensate PF und UF wird die Mischung zehnmal über den Ionenaustauscher, der auf 90 °C temperiert worden ist, gegeben. Der Katalysator bestand aus 20 g IRA 67 (schwach basischer Ionenaustauscher) und aus 10 g IRC 50 (schwach saurer Ionenaustauscher), die vorher zu einer Mischung vereinigt worden sind. Das Verhältnis 2:1 (basisch : sauer) wurde gewählt, um die die phenolische Komponente stärker zu aktivieren. Hierdurch wurde versucht, den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Aktivierung der phenolischen Komponente zu unterstützen. Dies ist nur möglich bei Anwendung von Ionenaustauscher, die in unterschiedlichen, entsprechend den jeweiligen Anforderungen, Mischungen zusammen gebracht werden. Dies ist ein enormer Vorteil gegenüber der Anwendung von Säuren und Basen.

Syntheseriehe 13 (heterogene neutrale Katalyse)

In der Syntheseriehe 13 wurde der Ansatz von 12 wiederholt und der Ablauf der Reaktionsführung optimiert.

Die Synthese der Versuchsreihe 12 und 13 diente zur Überprüfung und Validierung des Versuchsaufbaus. Die Funktionsweise und der Zweck der Anlage konnten erfüllt werden und so wurde in der Syntheseriehe 14 ein doppelter mengenmäßiger Ansatz gefahren.

Syntheseriehe 14 (heterogene neutrale Katalyse)

PF-Vorkondensat:

1 mol Phenol (94,0 g) wird mit 2,5 mol Formaldehydlösung (202,88 ml) vereint und mit NaOH-Lösung (0,1 mol/l) auf einen pH-Wert von 8,5 eingestellt. Anschließend wurde das Gemisch 20 min auf 90 °C erhitzt.

UF-Vorkondensat:

2 mol Formaldehydlösung (162,3 ml) wird mit NaOH (0,1 mol/l) auf einen pH-Wert von 3,6 eingestellt. Nach Zugabe von 1 mol Harnstoff (60,6 g) stellte sich ein pH-Wert von 7,6 ein.

Nach dem Vermischen der beiden Vorkondensate PF und UF wurde ein pH-Wert von 8,2 gemessen. Der pH-Wert wurde mit 0,1 molarer HCl-Lösung auf 7 eingestellt. Die Mischung wird zehnmal über die mit Ionenaustauscher gefüllte Versuchsanlage gegeben. Der Rohrreaktor wurde auf 90 °C temperiert. Die Katalysatormischung bestand aus 20 g IRA 67 und aus 10 g IRC 50 mit einem Mischungsverhältnis von basisch zu sauer von 2:1.

Anschließend wurde ein Teil in einer Vakuumdestillation bei 110 mbar Unterdruck und 60 °C destilliert, bis 1/3 der Lösung abdestilliert war.

Die Versuche 12 bis 14 dienten vor allem der Optimierung der Reaktionsführung, d.h. die Reaktion der Vorkondensate, ihrer Abkühlung, des Zusammenmischens, ihrer Neutralisation, die Durchleitung über den Rohrreaktor mit dem heterogenen Katalysator, der Temperierung der Reaktionslösung und pH-Wert-, Temperatur- und Zeitablaufkontrolle. Da dies gut unter Kontrolle durchgeführt werden konnte, wurde in der Versuchsreihe 15 mit einem doppelten Ansatz mit 2 mol Phenol, 2 mol Harnstoff und 9 mol Formaldehyd gearbeitet und der Verlauf der Reaktion in der GPC untersucht.

Syntheseriehe 15 (heterogene neutrale Katalyse):

PF-Vorkondensat:

2 mol Phenol (188,0 g) wird mit 5 mol Formaldehydlösung (405,76 ml) vereint und mit 15,8 ml NaOH-Lösung (0,1 mol/l) von pH-Wert 3,2 auf einen pH-Wert 8,0 eingestellt. Anschließend wurde das Gemisch 20 min auf 90 °C erhitzt.

UF-Vorkondensat:

4 mol Formaldehydlösung (324,6 ml) wird mit NaOH-Lösung (0,1 mol/l) auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt. Nach Zugabe von 2 mol Harnstoff (121,2 g) stellte sich ein pH-Wert von 6,8 ein. Die Reaktion findet bei Raumtemperatur statt.

Nach dem Vermischen der beiden PF- und UF-Vorkondensate wurde ein pH-Wert von 8,2 ermittelt. Der pH-Wert wurde mit 0,1 molarer HCl-Lösung auf 7 eingestellt. Die Mischung wurde 13mal über den Ionenaustauscher, der auf 90 °C temperiert worden ist, gegeben. Der Katalysator bestand aus 20 g IRA 67 und aus 10 g IRC 50, die vorher zu einer Mischung vereinigt worden sind.

In der Versuchsreihe 15 wird die Reaktionsführung über die Molekulargewichtsverteilung nach 5, 10 und 15 Durchläufen über den Katalysator verfolgt (Abb. 5.63, Abb. 5.64, Abb. 5.65).

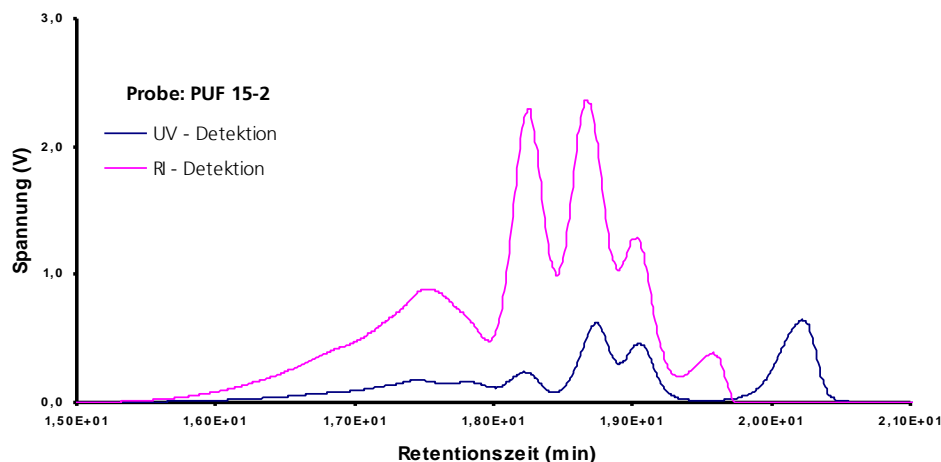


Abb. 5.63: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 15-2 nach heterogener Katalyse (5 Durchläufe)

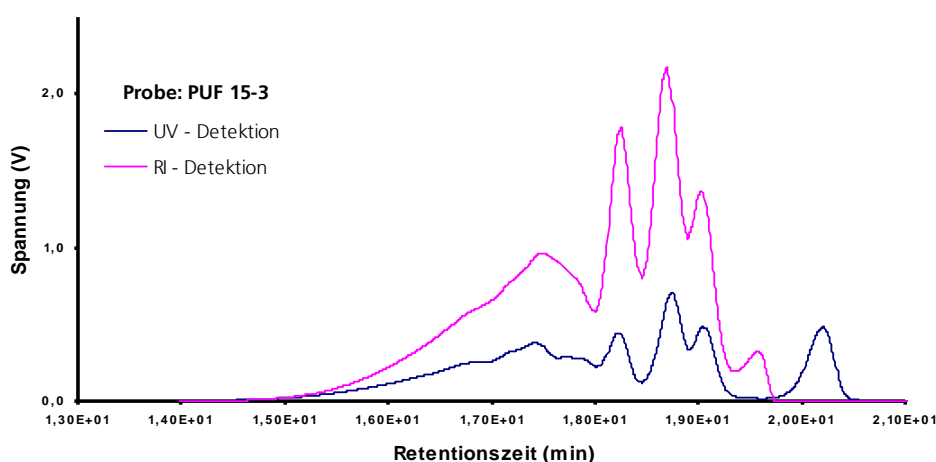


Abb. 5.64: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 15-3 nach heterogener Katalyse (10 Durchläufe)

Alle drei Molekulargewichtsverteilungen in den GPC-Diagrammen (Abb. 5.63, Abb. 5.64, Abb. 5.65) weisen mit ihrer identischen Linienführung der beiden Detektoren (RI und UV) im Bereich der Oligomere und Polymere auf ein Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Copolymer hin.

Damit ist die Umstellung der Verfahrenstechnik von dem batch-Verfahren zu einem kontinuierlichen Verfahren im Rohrreaktor der Reaktionsapparatur in der PUF-Copolymerisation umgesetzt worden. Die Linienführung im GPC-Diagramm unterscheidet sich nur in dem Bereich, wo der RI- und der UV-Detektor selektiv Substanzen anzeigen können. Der RI-Detektor detektiert den freien Harnstoff und den methylierten Harnstoff und der UV-Detektor erfasst das freie Phenol. Es ist deutlich erkennbar, dass das Molekulargewicht mit Zunahme der Durchläufe über den Katalysator zunimmt. Der freie Harnstoff und das freie Phenol werden mengenmäßig nicht weiter in das Polymergerüst eingebaut, es kommt lediglich zu einem Aufbau eines Polymernetzwerkes mit Anteilen von freiem Harnstoff und freiem Phenol.

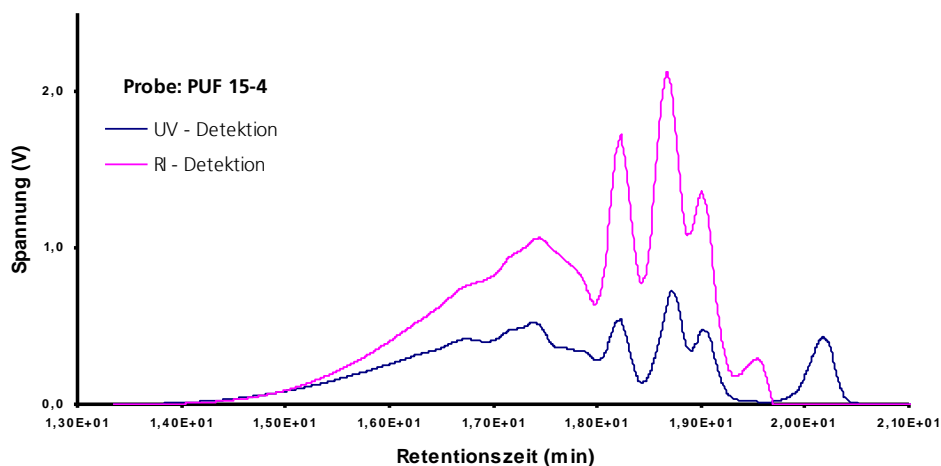


Abb. 5.65: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 15-4 nach heterogenen Katalyse (15 Durchläufe)

Anschließend wird dem PUF-Kondensat PUF 15-4 das Lösungsmittel schonend im Vakuum entzogen, um einen Feststoffgehalt von ca. 50 % zu erhalten. Nach 15 Durchläufen und nach der Vakuumdestillation hat das Klebstoffgemisch einen pH-Wert von 7. Das GPC-Diagramm des PUF-Kondensates PUF 15-5 (Abb. 5.66) zeigt nach diesem Syntheseschritt keine molekulare Veränderung. Das PUF-Polymer scheint stabil zu sein.

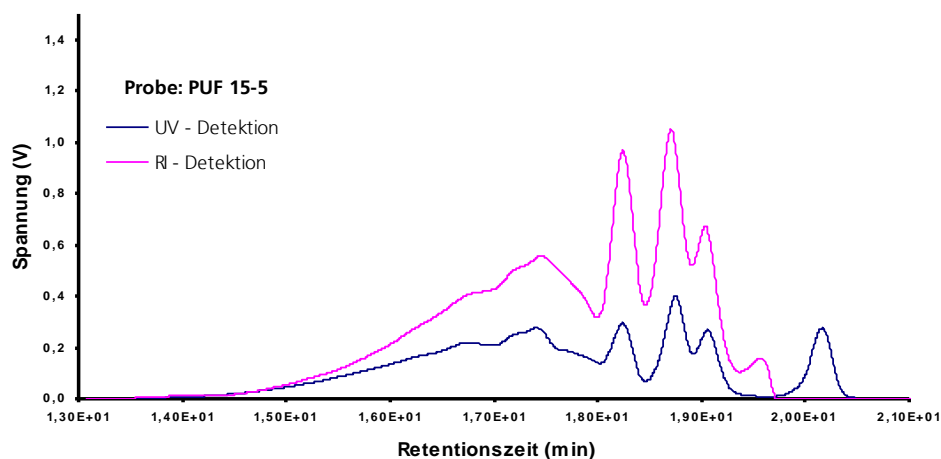


Abb. 5.66: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 15-5

Vielleicht ist hier eine Nachkondensationsphase vor und nach der Vakuumdestillation anzustreben, um zu dem Gehalt an freien Harnstoff und Phenol zu reduzieren. Weiter wird dem PUF 15-5 (pH-Wert 7) auf den pH-Wert um 10 mit einer NaOH-Lösung eingestellt. Die Ergebnisse der Variation des pH-Wertes aus der Versuchsreihe 10 sollten hier übertragen werden. Eine Erhöhung des pH-Wertes auf 9,5 des PUF-Copolymers zeigt keine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung im GPC-Diagramm (Abb. 5.67). Die Erwartung, dass das freie Phenol in der alkalischen Umgebung methyliert wird, konnte nicht aufgezeigt werden. Hier ist wahrscheinlich eine Temperaturerhöhung erforderlich.

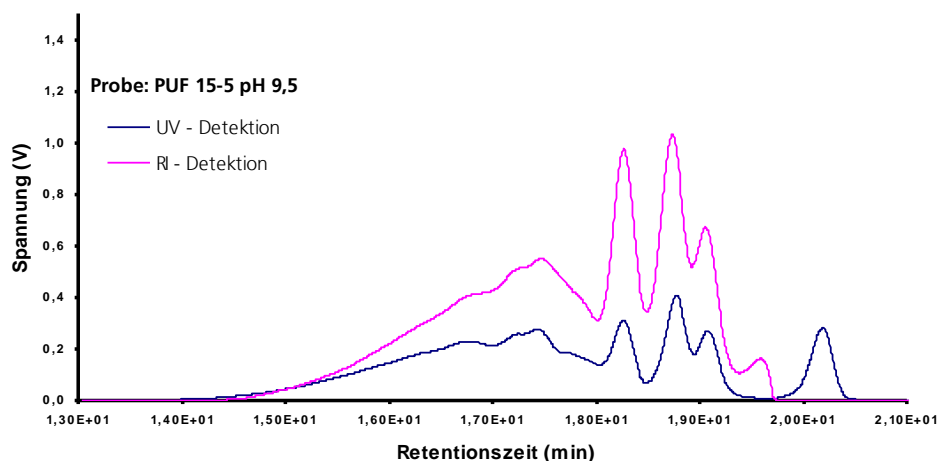


Abb. 5.67: GPC-Diagramm von PUF 15-5

Durch die alkalische Nachkondensation (pH-Wert 9,5; 90 °C; 30 min) ändert sich die Molekulargewichtsverteilung deutlich, wie in dem GPC-Diagramm bei PUF 15-7 zu sehen ist (Abb. 5.68). Zum einen steigt der hochmolekulare Anteil deutlich an, zum anderen gibt es eine Veränderung der Verteilung bei den niedermolekularen Verbindungen. Das freie Phenol wird methyliert und es scheint, wie auch bei diesen Reaktionsbedingungen nicht anders anzunehmen, dass sich hochmolekulare Phenolverbindungen bilden. Der freie Harnstoffanteil nimmt dagegen zu und auch der Anteil niedermolekularen Harnstoffverbindungen, wie unter diesen basischen Reaktionsbedingungen auch nicht anders zu erwarten war. Es kann davon ausgegangen werden, dass das Polymer in der Nachkondensation unter den genannten Bedingungen zum Teil wieder abgebaut wird. Es kann angenommen werden, dass die Nachkondensationsphase viel schonender und damit bei mildereren Temperaturen durchzuführen ist. Hierfür wurde kein Nachweis mit NMR und/oder MALDI-TOF Analytik erbracht. Das Thema muss daher in weiterführenden Arbeiten diskutiert werden. Für die Nachkondensationsphase ist der Gehalt an freien Formaldehyd, freiem Harnstoff und freiem Phenol zu klären. Auch ist ermitteln, bei welchen Temperaturen und pH-Werten eine Nachkondensationsphase zu führen ist, um ein Klebstoffsystem mit einer Viskosität von ca. 400 mPas zu erhalten.

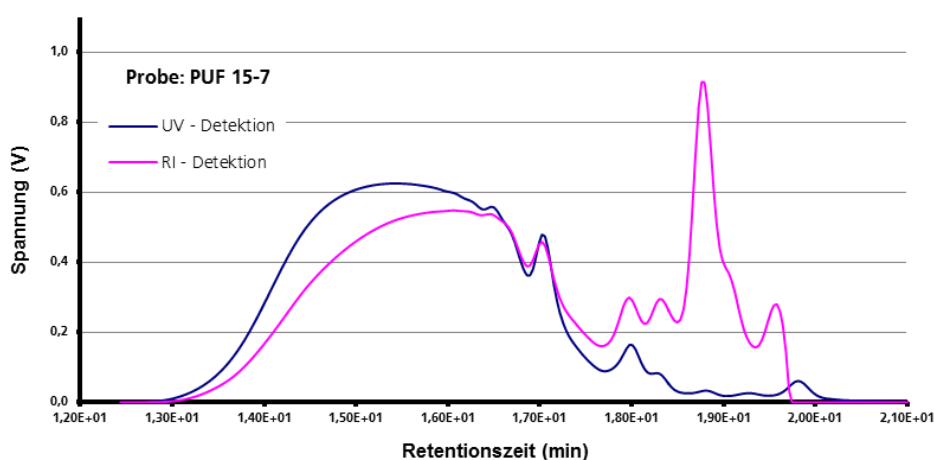


Abb. 5.68: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 15-7

Der Feststoffgehalt für das Copolymer PUF 15-7 liegt bei 50,2 %.

^{13}C -NMR: Die Probe PUF 15 wurde in einem Labor von *FORTUM/DYNEA* in Finnland analysiert. Ziel der Messung ist es, den PUF-Klebstoff NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Vor allem die Verteilung an Methylolresten sowie Ausbildung von Methylenbrücken zwischen Phenol und Harnstoff soll näher untersucht werden. Die Ergebnisse und die Auswertung sind bei der Synthesereihe 16 zu finden.

Die Synthesereihe 15 wurde bis auf die Optimierung der Nachkondensationsphase als Standardmethode zur Herstellung eines PUF-Copolymers mit heterogener Katalyse erklärt. Der Ansatz wurde in der Synthesereihe 16 wiederholt, um eine erweiterte polymeranalytische Analytik durchzuführen, sowie die erste Anwendungen als „PUF-Klebstoffsystem“ zur Herstellung einer Spanplatte aufzuzeigen.

Synthesereihe von PUF 16

PF-Vorkondensat:

2 mol Phenol (188,0 g) wird mit 5 mol Formaldehydlösung (405,76 ml) vereint und mit 15,8 ml NaOH-Lösung (0,1 mol/l) von einem pH-Wert 3,2 auf einen pH-Wert 8,0 eingestellt. Anschließend wurde das Gemisch 20 min auf 90 °C erhitzt. Das GPC-Diagramm (Abb. 5.69) zeigt ein PF-Vorkondensat mit einer geringen Menge an freiem, nicht umgesetztem Phenol.

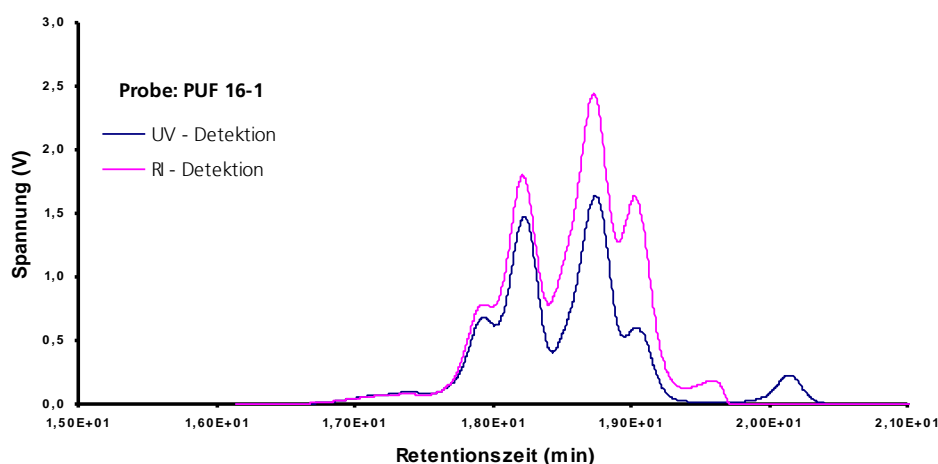


Abb. 5.69: GPC-Diagramm des PF-Vorkondensats PUF 16/1

UF-Vorkondensat:

4 mol Formaldehydlösung (324,6 ml) wird mit NaOH-Lösung (0,1 mol/l) auf einen pH-Wert von 3,0 eingestellt. Nach Zugabe von 2 mol Harnstoff (121,2 g) stellte sich ein pH-Wert von 6,8 ein. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nach dem Vermischen der beiden Vorkondensate PF und UF wurde ein pH-Wert von 7 gemessen. Die Mischung wurde zehnmal über den Ionenaustauscher, der auf 90 °C temperiert worden war, gegeben. Der Katalysator bestand aus 20 g IRA 67 und aus 10 g IRC 50, die vorher zu einer Mischung vereinigt worden sind. Es konnte ein Feststoffgehalt von 47,9 % bestimmt werden.

Für die Nachkondensation wurde PUF 16 auf einen pH-Wert um 10 eingestellt und für 30 min bei 70 °C kondensiert.

Die Molekulargewichtsverteilung nach 10 Durchläufen des Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Copolymers (Abb. 5.11) ist vergleichbar mit den GPC-Ergebnissen der Probe PUF 15 (Abb. 5.64).

Die noch nicht optimierte Nachkondensationsphase des PUF-Kondensates PUF 16-4 ist vergleichbar mit dem PUF 15-4 (Abb. 5.65). Durch die Nachkondensation wird das freie Phenol zwar vollständig umgesetzt, allerdings kommt es gleichzeitig zum teilweisen Abbau des Polymers und zur Freisetzung von Harnstoff und methylierten Harnstoff.

Für einen orientierenden Versuch zur Lagerstabilität wird das PUF-Copolymer PUF 16-3 bei 6 bis 8 °C für 11 Tage kühl gelagert. Das Ergebnis der GPC-Untersuchung des PUF-Copolymers 16-4 zeigt ähnliche Beobachtungen, wie die einer Nachkondensationsphase bei einem pH-Wert um 10 des PUF Polymers 15-7 (Abb. 5.68). Es entstehen Anteile an freiem Harnstoff und vor allem Monomethylolharnstoff, sowie weitere substituierte Harnstoffe im niedermolekularen Bereich, während Phenol vollständig umgesetzt werden kann (Abb. 5.70). Der UV Detektor zeigt kein freies Phenol an. Der hochmolekulare Anteil (13-17 min) nimmt vor allem bei der phenolischen Komponente gegenüber dem PUF-Kondensat PUF 16-3 zu.

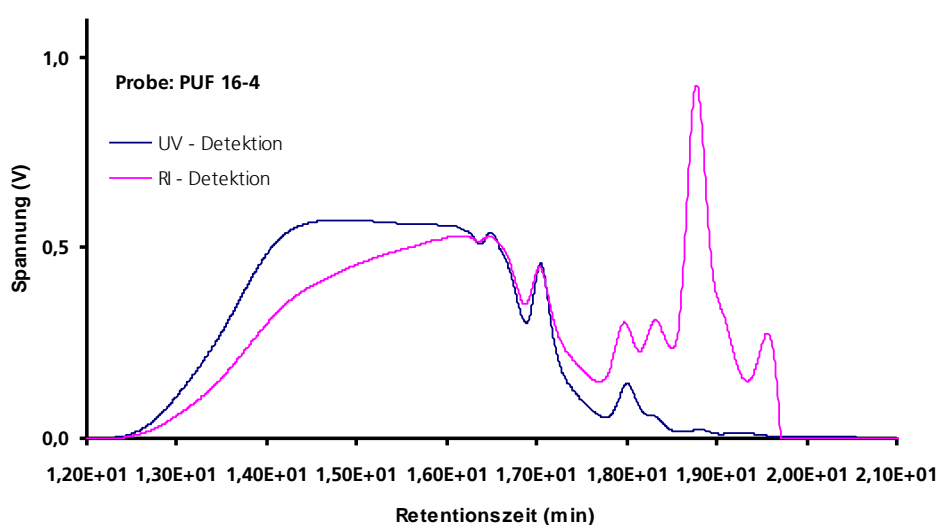


Abb. 5.70: GPC-Diagramm des Vorkondensats PUF 16/4 nach 11 Tage Lagerung

Das Copolymer PUF 16 wird NMR- Spektroskopisch untersucht. Das NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen von freiem Harnstoff (160 ppm) und von verbrückten Phenolringen (um 130 ppm), auch nicht umgesetzten Formaldehyd (85 ppm bis 95 ppm). Die Signale bei ca. 170 ppm sowie bei 50 ppm deuten auf Ameisensäure bzw. Methanol hin.

Es bedeutet darauf hin, dass eine Cannizzaro-Disproportionierung während der Kondensation aufgetreten ist. Dagegen spricht, dass während der gesamten Kondensation mit einem Überschuss an Formaldehyd gearbeitet wurde. Weiterhin können verschiedene Methylenbrücken durch die chemische Verschiebung nachgewiesen werden (Abb. 5.71).

Die Stabilität des Polymersystems hängt von den Verknüpfungen des Formaldehyds zwischen den Monomeren der Komponenten Phenol und Harnstoff ab. Das PUF-System ist nach der Reaktion am heterogenen Katalysator zu einer PUF-Matrix mit geringen Anteilen an den Monomeren Phenol und Harnstoff gewachsen. Untersuchungen zur Stabilität und Alterungsverhalten sind nicht ausreichend und eher orientierend vorgenommen worden. Es wurde nur in einem orientierenden Versuch bei PUF 16 in einer 11 Tage Lagerung deutlich gemacht, dass das System in eine Gleichgewichtsverschiebung zu methylierten Harnstoffverbindungen und den Aufbau einer höhermolekularen Phenolharzmatrix unter basischen Bedingungen erfährt. Viele Aspekte spielen bei Erreichung eines scheinbar Gleichgewichtes eine Rolle, wie Temperatur, Zeit, pH-Wert, Anteil

der Monomere (HCHO). In Bezug auf die Anwendung des PUF-Polymers bei Holzwerkstoffen sind stabilisierende Faktoren und Bedingungen zu finden, die diese PUF-Matrix in ihrer Ganzheit unterstützen. Dies könnte in diesem Fall die Reduzierung des Formaldehydanteiles (freier Formaldehyd) am Ende der Synthese sein bzw. der Einsatz weiterer Hilfs- oder Zusatzstoffe in Form von Stabilisatoren. Diese Untersuchungen sind aber im Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen

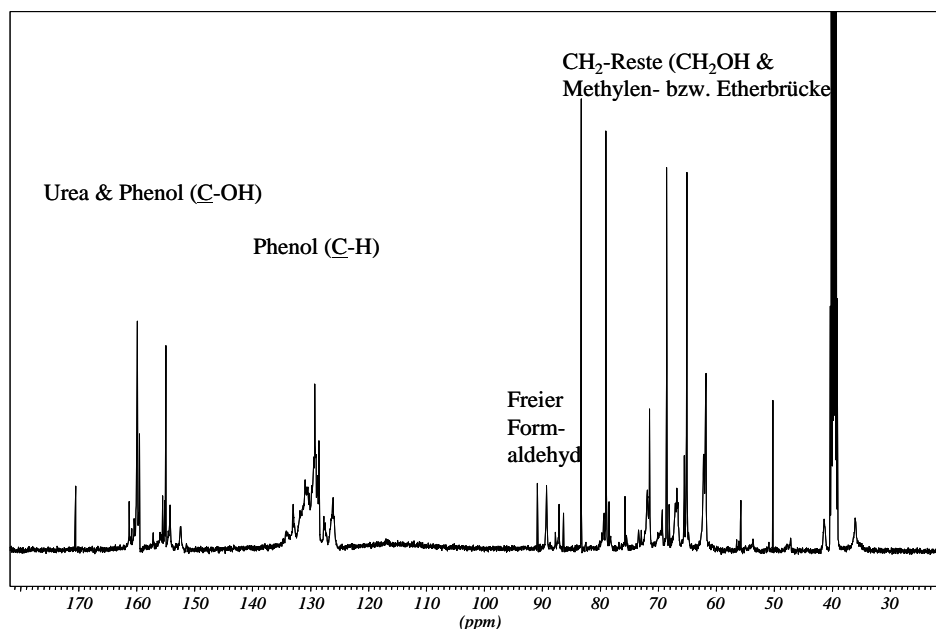


Abb. 5.71: ^{13}C -NMR Spektrum von PUF 16

In der Abbildung (Abb. 5.72) können folgende Methylenbrücken nachgewiesen werden: 53,64 ppm (Harnstoff-Harnstoff), 47,18 ppm (Harnstoff-Harnstoff), 41,37 ppm (Harnstoff-Phenol), 36,01 ppm (Phenol-Phenol). Das Signal bei ca. 41,37 ppm, also die Methylenbrücke zwischen der Komponente Harnstoff und Phenol, ist der Beweis einer Bindungsbildung zwischen den drei Ausgangsmonomeren Harnstoff, Phenol und Formaldehyd und damit ein Nachweis einer Phenol-Harnstoff-Cokondensation der Probe PUF 16.

Es zeigt sich, dass DMSO mit der breiten Resonanz bei 39 ppm als Lösungsmittel für PUF-Klebstoffe aufgrund seiner chemischen Verschiebung in der Nähe der Methylenbrückensignale (Harnstoff-Phenol) nicht besonders geeignet, aber eines der wenigen Lösungsmittel ist, mit dem es gelingt, das PUF-Polymer in Lösung zu bringen.

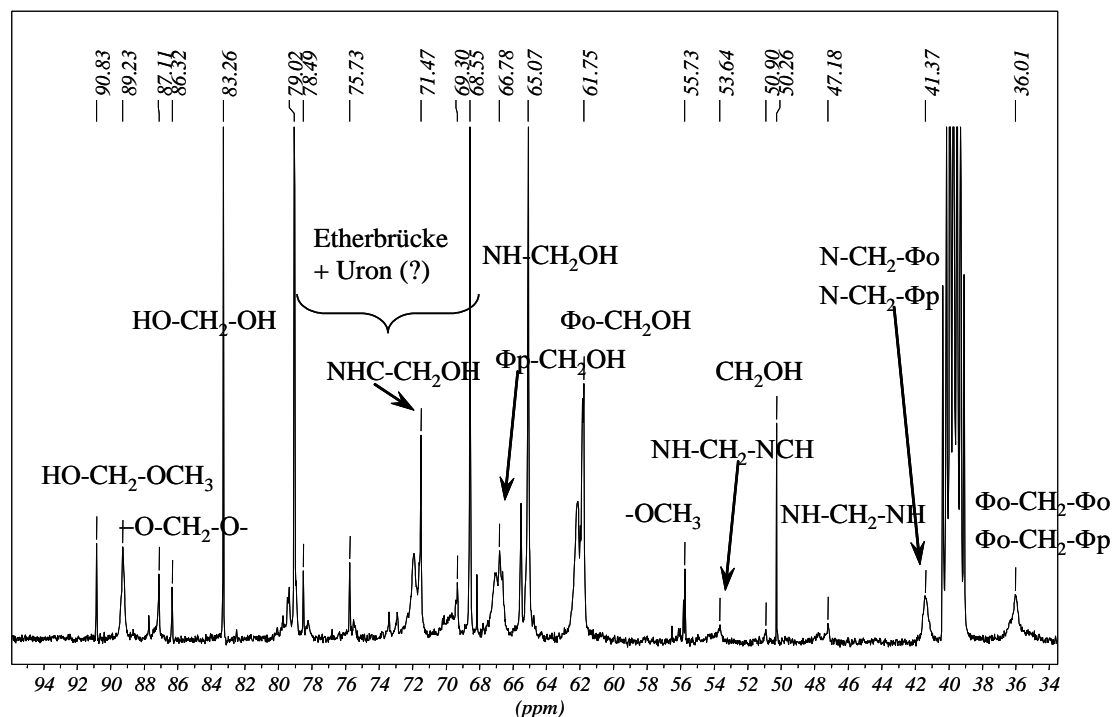


Abb. 5.72: ^{13}C -NMR Spektrum von PUF 16 (Ausschnitt)

Durch zahlreiche Ethersignale im NMR-Spektrum zwischen ca. 70 ppm bis 80 ppm können unterschiedliche Harnstoffetherbrücken im Klebstoff nachgewiesen werden. Die chemischen Verschiebungen der Etherbrücken überlagern andere Signale, wie z.B. Urone, sogenannte zyklische Harnstoffverbindungen, so dass kein Nachweis erbracht werden kann, ob diese während der Kondensation gebildet werden. Etherbrücken sind instabile Verknüpfungen im Kondensations-Klebstoffbereich, die im Produkt nur bedingt erwünscht sind.

Signifikante Anteile an veretherten endständigen Methylolen liegen bei den quantitativen ^{13}C -NMR-Untersuchungen in beiden PUF-Proben 15 und 16 vor. Die Anteile von verschiedenen möglichen Strukturelementen von Phenol- Harnstoff-Formaldehyd-Copolymeren (Probe 15 und 16) sind in der nachfolgenden Tabelle in Molprozent angegeben.

Tab. 5.4: Quantitative ^{13}C -NMR Strukturelemente von PUF-Copolymeren in Mol-%

Strukturelement	Genauere Bezeichnung	PUF 15	PUF 16
$\text{o-}\Phi\text{-CH}_2\text{-}\Phi\text{-o}$ und $\text{o-}\Phi\text{-CH}_2\text{-}\Phi\text{-p}$	Methylenbrücken zwischen Phenol	5,2	4,6
$\text{p-}\Phi\text{-CH}_2\text{-}\Phi\text{-p}$ und $\text{NH-CH}_2\text{-}\Phi\text{-o}$	Methylenbrücken zwischen Phenol und zwischen Harnstoff und Phenol	4,2	3,6
$\text{NH-CH}_2\text{-}\Phi\text{-p}$ und $\text{N(C)-CH}_2\text{-}\Phi\text{-o}$	Methylenbrücken zwischen Harnstoff und Phenol	0,4	0,4
$\text{NH-CH}_2\text{-NH}$	Methylenbrücken zwischen Harnstoff	1,5	1,6
$\text{N(C)-CH}_2\text{-}\Phi\text{-p}$	Methylenbrücken zwischen Harnstoff und Phenol	0,6	0,7
$\text{N(C)-CH}_2\text{-NH}$ und $\text{N(C)-CH}_2\text{-N(C)}$	Methylenbrücken zwischen Harnstoff	1,1	1,4
$\Phi\text{-oCH}_2\text{OH}$	Methylolgruppen an Phenol	18,5	16,1
$\Phi\text{-pCH}_2\text{OH}$ und methylierte Harnstoffe	Methylolgruppen an Phenol und an Harnstoff	15,2	13,3
Etherbrücken	Methylenethergruppen	14,7	13,3
Zersetzungsprodukte	-	keine	keine
$\text{Uron-CH}_2\text{OH}$	Methylolgruppen an Uronen und Methylenethergruppen	5,8	6,5
$\text{-N(C)-CH}_2\text{OH}$	Methylolgruppen am Harnstoff	10,5	9,8
$\text{N-CH}_2\text{OCH}_3$	Mit Methanol veretherte Methylolgruppen	1,9	2,3
Uron Ringes	Zyklische Harnstoffstruktur	12,4	13,5
$\text{O-CH}_2\text{-O}$	Polyoxymethylengruppen	7,9	12,9
Gesamt		99,9	100,0

In beiden Proben des Copolymers liegen Anteile eines PUF-Copolymers vor, wie aus den Strukturelementen der Tabelle (Tab. 5.4) zu entnehmen ist. Die Formaldehydbrücken sind bei der Probe PUF 15 mit 13 % angegeben und für die Probe PUF 16 mit 12,3 % des Copolymers. Der Anteil an Phenol-Formaldehyd-Harnstoff-Brücken liegt bei 5,2 % bzw. 4,7 %. Damit kann davon ausgegangen werden, dass ungefähr ein Drittel Copolymer-Brücken (Harnstoff-Phenol) und je ein Drittel Homopolymer-Brücken (Phenol-Phenol bzw. Harnstoff-Harnstoff) in den Produkten vorliegen. Ob es sich hierbei um Block-Copolymere oder statistische Copolymere handelt, kann aus den Analyseergebnissen nicht abgeleitet werden.

Zusätzlich wurde das Spektrum von PUF 16 und von PUF 15 integral ausgewertet. PUF 15 wurde unter identischen Bedingungen wie PUF 16 hergestellt und diente der Untersuchung der

Reproduzierbarkeit. Die prozentuale Zusammensetzung der PUF-Klebstoffe findet sich in der Tabelle (Tab. 5.4).

Die Signale von Methylenbrücken zwischen para-para-Phenolringen (40,1 ppm; $\Phi\text{pCH}_2\Phi\text{p}$) und zwischen Harnstoff und ortho-Phenolringen (40,0 ppm; $\text{NH-CH}_2\text{-}\Phi\text{o}$) konnten im DEPT-Spektrum identifiziert, aber nicht getrennt werden. Trotzdem ist eine Abschätzung möglich. Das Copolymer enthält ca. 40 % Methylenbrücken zwischen Phenol und Harnstoff, 40 % Methylenbrücken zwischen Phenol und Phenol und 20 % Brücken zwischen Harnstoff und Harnstoff. Hierbei sind die Ether-Brücken, die aufgrund des Formaldehyd-Überschusses ebenfalls vertreten sind, nicht berücksichtigt. Zusätzlich konnte eine größere Anzahl von Methylolgruppen an Phenol (z.B. $\Phi\text{oCH}_2\text{OH}$) und Harnstoff (z.B. $\text{-N(C)-CH}_2\text{OH}$) sowie zyklische Harnstoffstrukturen nachgewiesen werden.

Beim Vergleich der Proben PUF 15 und PUF 16 zeigt sich, dass die Reproduzierbarkeit der Synthese ausreichend ist. Je nach Strukturelement liegen die Differenzen zwischen 0 % und 31 %, im Mittel bei 13 %.

Bei der Synthese konnten auch "Ummethylierungen" beobachtet werden. In diesem Fall werden bereits hergestellte UF- oder PF-Vorkondensate (methylierte Verbindungen) wieder in die Ausgangsverbindung Monomer und Formaldehyd gespalten. Dies konnte bereits bei PUF 8 beobachtet werden. Im weiteren Reaktionsverlauf kommt es dazu, dass die unter diesen Reaktionsbedingungen reaktivere Komponente mit dem frei gewordenen Formaldehyd reagiert und nachfolgend kondensiert. Diese beobachteten Ummethylierungen sind in der Literatur bislang noch nicht beschrieben worden. Bei Methylolharnstoffen ist bekannt, dass die Methylolierungsreaktion umkehrbar ist, für die stabile C-C-Verknüpfung im Bereich der Methylolphenole (Abb. 5.73) war dies bislang nicht beobachtet worden.

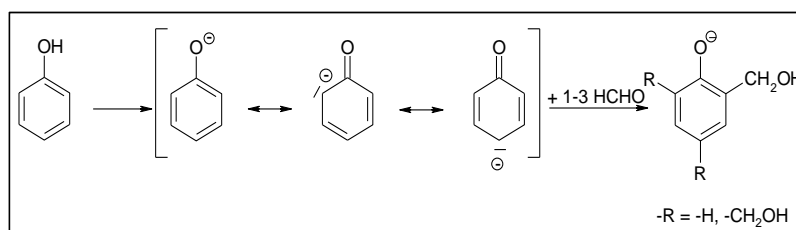


Abb. 5.73: Methylierungsreaktion von Phenol

Im Laufe der Reaktion verschwindet der Anteil der Methylolphenole und freies Phenol wird wieder frei, gleichzeitig wird der freie Harnstoff umgesetzt und es bildet sich eine polymere UF-Klebstoff-Matrix.

5.4 Charakterisierung des Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Copolymers

Nach der erfolgreichen Synthese eines PUF-Copolymers werden in diesem Kapitel die klebtechnischen und polymeranalytischen Charakteristika zusammengetragen und aufgeführt.

Vom allgemeinen Aussehen der Farbe ist das PUF-Copolymer honiggelb nach der Kondensation und dunkelt mit der Zeit etwas zu gelb-braun. Damit konnte die helle aber nicht hydrolysebeständige Harnstoff-Formaldehyd-Leimfarbe mit der dunklen hydrolysebeständigen

Phenolharz-Leimfarbe gut kombiniert werden. Damit erfüllt das PUF-Copolymer farblich die Anforderungen der Möbelindustrie.

Die Wasserverträglichkeit mit 1:22 oder 1:42 ist gut, obwohl es zu teilweisen Ausfällen von weißen milchigen Bestandteilen kommt. Dies ist wahrscheinlich auf die in der Nachkondensation hervorgerufene Bildung von Harnstoffoligomeren zurückzuführen. Dies zeigen auch die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen mit den Anteilen der Strukturelemente-Methylenverbindungen zwischen Harnstoff-Harnstoffmolekülen von 1,1 bis 1,4 Mol-% (Tab. 5.1).

Der Feststoffgehalt kann durch Abdestillation auf einen gewünschten Wert eingestellt werden. In diesen Versuchen wurden Feststoffgehalte der PUF-Copolymere von ca. 50 % bevorzugt.

Ebenso verhält es sich mit dem klebtechnischen Parameter der Viskosität. Es wurden Viskositäten zwischen 200 und 400 mPas angestrebt und nach Erreichen dieser Vorgaben die Kondensationsreaktion durch Temperatursenkung abgebrochen.

Der pH-Wert lag durch eine basische Nachkondensationsphase bei ca. 10. Da dieser Verfahrensschritt noch nicht optimiert wurde, ist eher die Lagerung oder auch die Verwendung des PUF-Copolymers bei einem pH-Wert um 7 zu empfehlen, um nicht den Abbau des PUF-Copolymers bzw. Ummethylierungsreaktionen von Phenol und Harnstoff auszulösen.

Der Alkaligehalt lag nach der beschriebenen Reaktionsführung bei ca. 2 %. Dies ist etwa vergleichbar mit einem gering harnstoffmodifizierten Phenolharzsystem und liegt damit deutlich unter reinen Phenolharzsystemen, deren Alkaligehalt etwa bei 7 bis 9 % liegt.

Der freie Formaldehyd in dem PUF-Copolymer konnte einmal mit 7,8 % und einmal mit 5,9 % bestimmt werden. Für ein technisches Produkt sind diese Werte nicht akzeptabel. Die Erklärung liegt einfach in der Reaktionsführung der Synthese, da mit einem Molverhältnis von 1:1:2-5 (Phenol : Harnstoff : Formaldehyd) und damit mit einem Überschuss an Formaldehyd gearbeitet wurde. Bei Klebstoffsystemen, die in der Holzwerkstoffindustrie eingesetzt werden, arbeitet man vergleichsweise mit freien Formaldehydgehalten unter 0,1 % bzw. bei Harnstoff modifizierten Systemen mit bis zu 2 %.

Die Gelzeit gibt Auskunft über die Reaktivität des Klebstoffes. Die ermittelten Werte für PUF 16 sind vergleichbar mit Werten von Harnstoff modifizierten Phenolharzen bei einem Harnstoffanteil von 2-3 %. Konkret wurde bei dem PUF-Copolymer bei einem pH-Wert um 7 eine Gelzeit von 54 min erreicht.

Der Härungsverlauf im Rheometer zeigte ebenfalls eine Einordnung nach Aushärtungsgeschwindigkeit zwischen den schnellen UF-Klebstoffen und den langsamen aushärtenden Phenolharzen. Interessant ist, dass das PUF 16 optimiert (pH-Wert um 7) mit etwa 10 min schneller aushärtet, als PUF 16 (pH-Wert 10) mit 28 min.

Polymeranalytisch wurde das PUF-Copolymer mittels Gelpermeationschromatographie, DSC, MALDI-TOF-Spektrometrie und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der Strukturelemente der ^{13}C -NMR Spektroskopie werden hier nicht noch einmal aufgeführt und sind aus der Tabelle (Tab. 5.4) im Kapitel 5.3. zu entnehmen.

Die Gelpermeationschromatographie, welche ein ständiger Begleiter der Polymerisationsreaktionen war, zeigt im GPC-Diagramm des PUF-Copolymers eine identische Linienführung des RI- und des UV-Detektors im oberen Molmassenbereich. Weiterhin ist nur wenig freies Phenol, freier Harnstoff und Monomethylolharnstoff erkennbar (Abb.5.11). Eine Unterscheidung zwischen Copolymer und

einem Gemisch aus UF und PF Komponenten ist durch die RI- und UV-Detektion möglich. Gemische zeigen zwei voneinander getrennte Peaks im Kurvenverlauf des GPC-Diagramms (Abb. 5.10).

Die thermische Analyse liefert ebenfalls ein Ergebnis, welches sich von anderen Klebstoffsystemen deutlich unterscheidet. Ein PUF-Kondensat zeigt ein deutlich höheres Peakmaximum im Vergleich zu UF-Klebstoff (Peakmaximum bei 100 °C) und PF-Klebstoffen (Peakmaximum bei 130 °C). Dieser liegt bei 160-170 °C, wie in der Abbildung (Abb.28) zu sehen ist. Sehr deutlich ist der asymmetrische Verlauf des Peaks im Diagramm erkennbar. Eine kleine Vorstufe bei 120 bis 145 °C weist darauf hin, dass unterschiedliche Strukturelemente im PUF-Copolymer enthalten sind. Es ist anzunehmen, dass es vorrangig Harnstoff verknüpfte Oligomere im PUF-System sind, welche bei diesen Temperaturen vernetzen.

Die MALDI-TOF Untersuchung zeigte folgende Ergebnisse: Neben den verschiedenen Copolymerstrukturen sind auch einige PF-Strukturen nachweisbar. Reine UF-Strukturen können nicht gefunden werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das synthetisierte System eher phenoplastische als aminoplastische Eigenschaften zeigt. Es sind folgende Copolymerstrukturen zu finden: $P_1U_1F_2$ ($M= 218$ g/mol), $P_1U_1F_3$ ($M= 247$ g/mol), $P_1U_2F_2$ ($M= 259$ g/mol), $P_1U_2F_3$ ($M= 290$ g/mol), $P_1U_2F_4$ ($M= 319$ g/mol), $P_1U_3F_3$ ($M= 332$ g/mol), $P_1U_3F_4$ ($M= 361$ g/mol) sowie $P_3U_1F_7$ ($M= 521$ g/mol).

Weiterhin enthält das PUF-Copolymer noch einige Tri-Phenole (P_3F_5 bis P_3F_7) und ein Tetra-Phenol (P_4F_7).

5.5 Die Anwendung des entwickelten PUF- Klebstoffs zur Herstellung einer Spanplatte

Unter Verwendung der PUF-Klebstoffsysteme der Syntheserieihe PUF 15 bzw. PUF 16 wurden im Technikum des Wilhelm-Klauditz-Institutes für Holzforschung (WKI), Braunschweig bzw. im Technikum der *DYNEA Austria* einschichtige Spanplatten hergestellt.

Die aus der Syntheserieihe 15 und 16 gewonnene PUF-Klebstoffe zeigen folgende Spezifikationen auf.

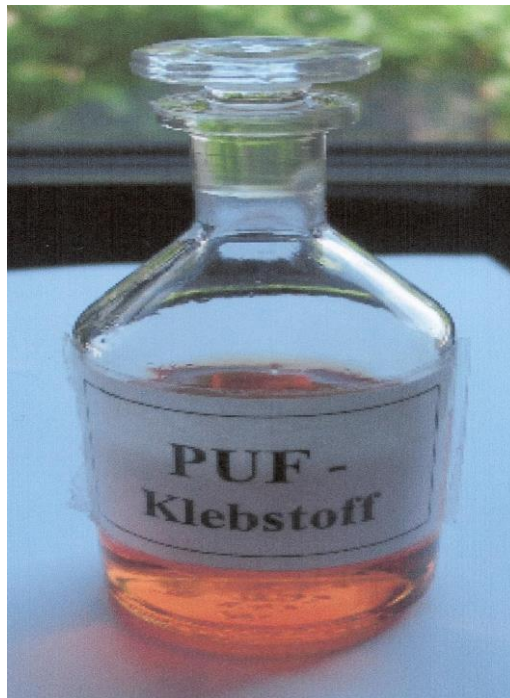


Abb. 5.74: Flasche mit PUF-Klebstoff

Klebstoffkenngößen (PUF 15)

- Feststoffgehalt: 54,5 %
- Viskosität: 470 mPa*s
- Wasserverträglichkeit: 1: 22
- Alkaligehalt: 2,2 %
- pH-Wert: 10,3

Klebstoffkenngößen (PUF 16):

- Feststoffgehalt: 48,6 %
- Viskosität: 215 mPa*s
- Wasserverträglichkeit: 1: 42
- Alkaligehalt: 1,9 %
- pH-Wert: 10,1

Im Holztechnikum des Fraunhofer-Institutes ist eine einschichtige Spanplatte mit dem Copolymer PUF 15 hergestellt worden. Dazu ist Fichtenholz entrindet und anschließend grob gehackt worden. Die Hackschnitzel wurden in einem Zerspanner zu Holzspänen verarbeitet. Diese trockneten bei 80°C im Trockenschrank. Anschließend wurde die Restfeuchte der Späne bestimmt. Mit der Trommelbeleimung wurde der Klebstoff gleichmäßig auf die Späne aufgetragen. Es wurden 8% Klebstoff auf atro Späne berechnet. Anschließend wurde die Feuchtigkeit wieder bestimmt, um diese bei der Berechnung der Masse der Späne für die Spanplatte zu berücksichtigen. In einem Streurahmen wurden die Späne gleichmäßig von Hand gestreut. In einer Vorpresse ist der Spanplattenkuchen leicht vorgepresst worden, so dass der Rahmen entfernt werden konnte und die Form der vorgepressten Spanplatte erhalten blieb. Anschließend wurde die vorgepresste Spanplatte (Abb. 5.75 a) in der Heizpresse gefertigt. Nach dem Pressvorgang erfolgten eine Abkühlung (Abb. 5.75 b) und die Lagerung im Klimaschrank. Für mechanische und chemisch-physikalische Prüfungen wird die konditionierte Spanplatte in Prüfkörper zerschnitten und getestet. Im Technikum des WKI sind mit folgenden technologischen Parametern die Spanplatte hergestellt worden.

Pressparameter im Technikum am WKI:

- Dicke: 13 mm
- Presstemperatur: 180 °C
- Pressdruck: 60 bar
- Presszeit: 280 s
- Klebstoffdosierung (Festharz / atro): 8 %
- Härter: kein zusätzlicher Härter verwendet
- Spanfeuchte: 2 %
- Trockensubstanz (Flotte): 54,5 %

In der Abbildung (Abb. 5.75) ist der Spanplatte vor und nach dem Pressvorgang im Bild dargestellt.

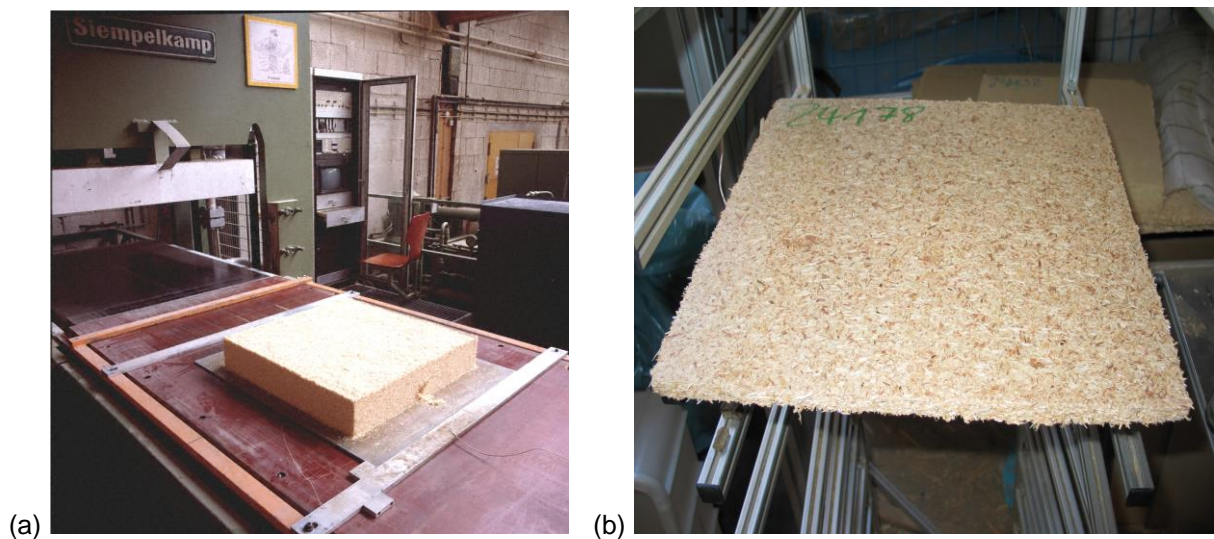


Abb. 5.75: Herstellung einer Spanplatte mit PUF-Klebstoff im Technikum

Ein Pressprotokoll von der Herstellung einer Spanplatte mit PUF 15 ist in (Abb. 5.76) dargestellt. Die Protokolle weiterer Versuchsspanplatten sind im Anhang beigefügt.

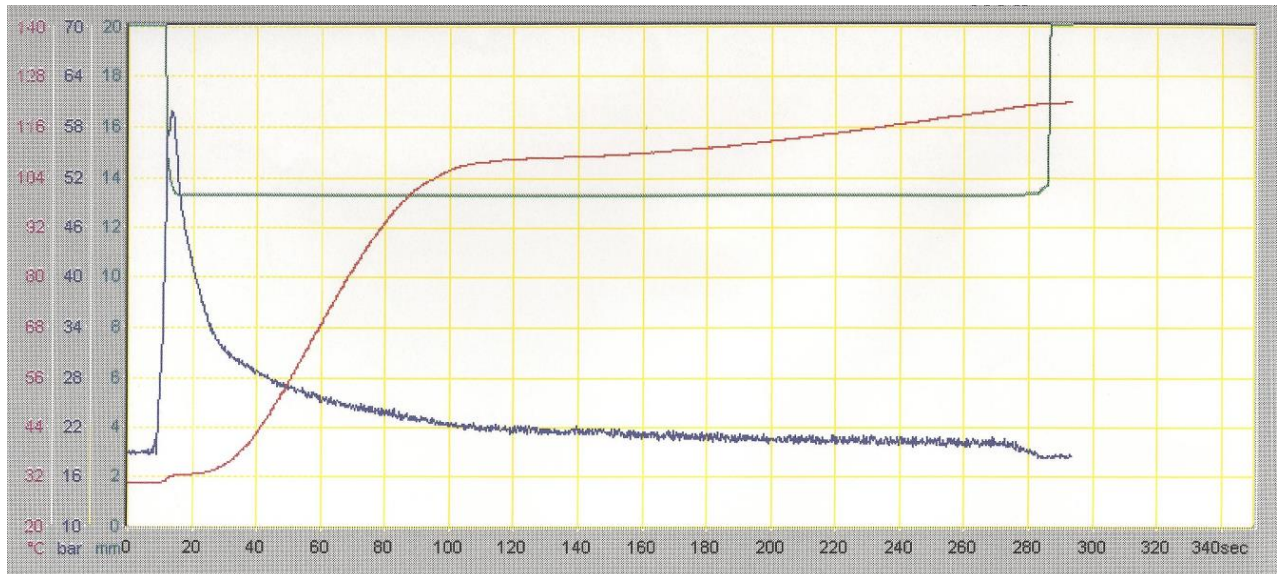


Abb. 5.76: Pressprotokoll zur Herstellung einer Spanplatte mit PUF-Klebstoff 15

Unter den gewählten Pressbedingungen konnte problemlos eine Spanplatte hergestellt werden. Kritisch bei der Produktion eines Holzwerkstoffs ist der Zeitpunkt direkt nach dem Öffnen der Presse. Ist zu diesem Zeitpunkt der Klebstoff nicht ausreichend ausgehärtet, dann platzt die Platte mittig auf (Fachausdruck: Platzer oder Spalter). Da es zu keinem Platzen kam, sind die gewählten technologischen Parameter geeignet und damit ist die wichtigste Anforderung an den Klebstoff, die Füge Teile miteinander zu verbinden, erfüllt. Die Spanplatte ist nach Lagerung im Klimaschrank in Prüfkörper mit den notwendigen Maßen zerschnitten worden. Es wurden von dem Holzwerkstoff folgende charakteristische Kennwerte ermittelt:

- Quellung unter Wasserlagerung
- Wasseraufnahme
- Rohdichte
- Querkzugfestigkeit

Die Ergebnisse der Bestimmung der Kennwerte der Spanplatte sind in der Tabelle (Tab. 5.5) dargestellt.

Für den Versuch wurde eine Rohdichte von ca. 650 kg/m^3 angestrebt. Dies entspricht der Rohdichte von industriell hergestellten Platten, welche eine Rohdichte von 600 kg/m^3 bis 650 kg/m^3 aufzeigen. Die Rohdichte ist eine grundlegende Kenngröße, von der die meisten anderen Plattenparameter z.B. Quellung und Querkzugfestigkeit abhängen. Die hergestellte Spanplatte mit dem Klebstoff PUF 15 erreichte eine mittlere Rohdichte von 652 kg/m^3 . Somit lassen sich die erreichten Platteneigenschaften gut mit den entsprechenden Normanforderungen vergleichen.

Die mittlere Querkzugfestigkeit der Platte liegt bei $0,41 \text{ N/mm}^2$ und damit im Bereich von industriell hergestellten Platten von $0,30 \text{ N/mm}^2$ bis $0,45 \text{ N/mm}^2$.

Die Wasseraufnahme und die Quellung von rund 44 % liegen über den erforderlichen Werten nach DIN EN 312, die für die Quellung Werte von 10 % bis 16 % fordert. Dies zeigt, dass die Hydrolysebeständigkeit des Klebstoffes und damit des gesamten Werkstoffes unzureichend ist.

Tab. 5.5: Eigenschaften einer Spanplatte mit PUF-15-Verklebung im WKI

Test	Rohdicke	24 h Quellung		Wasseraufnahme		Rohdichte	Querzug
		Dicke	Quellung	Masse	Masse		V20
	[mm]	[mm]	[%]	[g]	[g]	[kg/m ³]	[N/mm ²]
1	13,36	18,89	41,39	21,81	48,46	653	0,42
2	13,38	19,50	45,74	21,90	48,23	655	0,39
3	13,37	19,40	45,10	22,32	48,51	668	0,40
4	13,39	19,49	45,56	21,16	47,43	632	0,43
Mw	13,38	19,32	44,45	21,80	48,16	652	0,41

Perforator

Feuchte	Gemessen	Korregiert
[%]	[mg/100 g]	[mm/100 g]
6,54	52,0	51,5

Der Perforatorwert, der die Formaldehydabgabe der Platte angibt, liegt mit 51,5 mg/100 g noch deutlich über den industriellen Anforderungen. Da in der Synthese mit einem Überschuss an Formaldehyd gearbeitet worden ist, sind diese Werte plausibel. Bei Quellung und Perforatorwert muss berücksichtigt werden, dass die Platte ohne Härter hergestellt wurde. Vermutlich ist der Klebstoff dadurch noch nicht vollständig ausgehärtet gewesen. Die thermische Untersuchung (DSC) des Copolymers PUF 15 zeigt einen Aushärtungspeak bei 180°C. Dies ist bei der Einstellung der Preßtemperatur nicht berücksichtigt worden. Die PUF-Klebstoffe härten bei viel höheren Temperaturen (ca. 180°C) gegenüber den Phenolharzen (max. 130-150°C) aus. Außer einer höheren Presstemperatur ist auch eine längere Presszeit zu empfehlen, da der Klebstoff gegenüber Phenolharzen und erst recht gegenüber UF-Harzen, andere technologische Pressparameter erfordert. Die Ergebnisse der Quellwerte deuten ebenfalls darauf hin, dass der Klebstoff unter diesen Pressparametern doch noch nicht ausreichend ausgehärtet war.

Parallel zu der Herstellung eines Holzwerkstoffes mit dem PUF-Copolymer Probe PUF 15 wurde im Technikum von *DYNEA Austria* ebenfalls eine Spanplatte mit dem PUF-Copolymer PUF 16 unter den folgenden technologischen Parametern hergestellt.

Grundsätzlich kann für die Herstellung der Vergleichsspanplatten gesagt werden, dass bei dem DYNEA Versuch eine etwas höhere Rohdichte von ca. 700 kg/m³ angestrebt wurde und ein Härtersystem verwendet wird.

Unter den aufgeführten Pressbedingungen ist eine Spanplatte hergestellt worden.

Pressparameter im Technikum bei DYNEA:

- Dicke: 16 mm
- Presstemperatur: 220 °C
- Pressdruck: 200 bar

- Presszeit: 320 s (20 s/mm)
- Klebstoffdosierung (FH / atro): 8,5 %
- Härter: 6 % K_2CO_3 , 2 % NaOH (atro auf Festharz)
- Spanfeuchte: 4,00 %
- Trockensubstanz (Flotte): 48,7 %

Tabelle 5-1: Eigenschaften einer Spanplatte mit PUF-Verklebung bei DYNEA

Test	Rohdicke	24 h Quellung		Wasseraufnahme		Rohdichte	Querzug
		Dicke	Quellung	Masse	Masse		V20
	[mm]	[mm]	[%]	[g]	[g]	[kg/m ³]	[N/mm ²]
1	15,33	20,12	31,2	26,77	50,71	698	0,44
2	15,39	20,87	35,6	27,97	52,16	727	0,30
3	15,27	20,45	33,9	28,41	52,11	744	0,30
4	15,47	20,61	33,2	26,43	51,90	683	0,29
5	15,41	20,58	33,5	25,98	50,81	674	0,35
Mw	15,37	20,53	33,5	27,11	51,54	705	0,34

Perforator

Feuchte	Gemessen	Korregiert
[%]	[mg/100 g]	[mm/100 g]
4,07	21,7	28,6

Die hergestellte Platte erreichte eine mittlere Rohdichte von 705 kg/m³. Durch die Zugabe des Härters und der höheren Rohdichte kann davon ausgegangen werden, dass die erreichten Platteneigenschaften theoretisch über denen der WKI-Platte liegen.

Die mittlere Querzugfestigkeit der Platte liegt bei 0,34 N/mm² und damit niedriger als bei der WKI-Platte, aber immer noch im Bereich industriell hergestellter Platten (0,30 N/mm² bis 0,45 N/mm²). Allerdings schwankt die Querzugfestigkeit von 0,29 N/mm² bis 0,44 N/mm² innerhalb der Platten sehr deutlich. Eine so starke Varianz lässt sich nur durch eine ungleichmäßige Streuung erklären. Die Vergleichsplatte im WKI, welche keine große Streuung innerhalb der einzelnen Querzugwerte zeigt, wurde von Hand gleichmäßig gestreut.

Die Wasseraufnahme und die Quellung von rund 33 % sind gegenüber der WKI-Platte deutlich verbessert, aber immer noch über den erforderlichen Werten nach DIN EN 312. Es kann davon ausgegangen werden, dass dies durch die Zugabe des Härters erreicht wurde.

Der Perforatorwert konnte mit 28,6 mg/100 g ebenfalls verringert werden. Es zeigt sich deutlich, dass durch Einsatz des Härters (K_2CO_3 , NaOH) die Eigenschaften der Holzwerkstoffplatte verbessert werden können.

Diskussion der Ergebnisse

Bei den Anwendungsuntersuchungen zur Herstellung eines Holzwerkstoffes mit dem entwickelten PUF-Klebstoff erwies sich das PUF-Copolymersystem als anwendbar, da die Platten ihre Form

behalten und nicht platzen. Der Einsatz von zusätzlichen alkalischen Härtern zur Beschleunigung und zur Optimierung der Härtung wurde von *DYNEA* erprobt. Hierbei zeigte sich, dass durch die verbesserte Härtung auch deutlich niedrigere Perforator-Werte möglich sind. Insgesamt sind die Perforator-Werte für eine E1-Spanplatte mit einem Zielwert von 6,5 mg/100 g nach DIN EN 120 noch deutlich zu hoch, welches sich durch den Formaldehyd-Überschuss in der Synthese erklären lässt.

Hierzu wurde der freie Formaldehyd in den Klebstoffproben bestimmt. Als Vergleich dienten industriell hergestellte Klebstoffsysteme.

Tab. 5.6: Gehalt an freien Formaldehyd [%] von Klebstoffen

Klebstoff- System und Bezeichnung	Freier Formaldehyd [%]
PF, DYNEA I	0,1
PF+U (2,3 %), DYNEA K	0,4
PF+U (28,1 %), DYNEA H	0,25
PUF, Probe 15	7,8
PUF, Probe 16	5,9

Aus der Tabelle (Tab. 5.6) ist ersichtlich, dass PUF 15 und PUF 16 noch größere Mengen an freiem Formaldehyd enthalten. Industriell hergestellte Klebstoffe erreichen im allgemeinen Werte von unter 1 % [10]. Hierdurch lassen sich die erhöhten Perforatorwerte der hergestellten Platten erklären.

Die Feuchtestabilität der Platten stand wie die Formaldehydabgabe nicht im Zentrum dieser Arbeit. Es ist aber damit zu rechnen, dass sich bei einer Reduzierung des freien Formaldehyds und bei einer Verringerung des Harnstoffanteils bzw. die Optimierung des Molverhältnisses im Copolymer deutlich bessere Werte erzielen lassen.

Zusammenfassung

Holz ist ein natürlicher nachwachsender Rohstoff. Um die schwankenden Eigenschaften des Holzes auszugleichen, kam es zu der Entwicklung von Holzwerkstoffen. Die Spanplatte ist neben mitteldichten Faserplatten (MDF) und Oriented Strand Boards (OSB-Platten) die bekannteste und mengenmäßig größte Materialgruppe. Bei der Herstellung der Spanplatte aus getrockneten Spänen finden vor allem Kondensationsharze auf Basis von Formaldehyd mit Harnstoff, Phenol, Melamin und Resorcin ihre Anwendung.

Die Harnstoff-Formaldehydharze (UF) und die Phenolformaldehydharze (PF) als die wichtigsten Vertreter der Kondensationsharze haben sich seit über 70 Jahren unabhängig voneinander entwickelt. Harnstoff-Formaldehyd-Harze zeichnen sich besonders wegen ihres schnellen Härtens in Gegenwart von Säuren und der farblosen Klebfuge aus. Nachteilig ist die fehlende Hydrolysebeständigkeit dieser Klebstoffklasse. Die Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe sind dagegen hydrolysebeständig und finden deshalb ihre Anwendung bei feuchtebeständigen Span- und Faserplatten. Die Phenolplatharze besitzen auf Grund ihrer hohen Anpassungsfähigkeit ein sehr breites Anwendungsspektrum. Nachteilig wirkt sich vor allem im Möbelbau ihre dunkle Leimfuge aus. Es gibt zwar Phenolharze, die mit Harnstoff modifiziert werden (PF+U), doch erfolgt hierbei lediglich eine Beeinflussung von anwendungstechnischen Parametern. Eine chemische Reaktion zwischen dem PF-Harz und dem zugesetzten Harnstoff konnte dabei nicht nachgewiesen werden. Ein weiterer Weg um Klebstoffe mit neuen Eigenschaften zu erhalten, ist die Entwicklung von neuartigen Polymeren.

Als Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Syntheseweges für eine Cokondensation aus den Monomeren Phenol, Harnstoff und Formaldehyd definiert worden. Dabei werden die Struktur- und Eigenschaftsbeziehungen des Copolymers Phenol-Harnstoff-Formaldehyd (PUF) mit polymeranalytischen und chemisch-physikalischen Verfahren beschrieben. In einem ersten orientierenden Anwendungsversuch wird das Copolymer als Klebstoff zur Herstellung einer Spanplatte eingesetzt. Die Eigenschaften des Holzwerkstoffes werden bestimmt.

Der beschriebene Syntheseweg für ein Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Klebstoffsystem in dieser Arbeit grenzt sich von den bisher veröffentlichten Synthesen der Arbeitsgruppen um *PIZZI*, *TOMITA* und *GUABEN* ab.

Zum Nachweis und zur Beschreibung der Klebstoffsysteme sind Methoden der modernen Polymeranalytik wie die Gelpermeationschromatographie (GPC), die ^{13}C -NMR Spektroskopie, MALDI-TOF und die thermische Analyse (DSC) angewendet worden. Es wurden weiterhin die charakteristischen Kennwerte (pH-Wert, Viskosität, Feststoffgehalt, Alkaligehalt, Stickstoffgehalt, Harnstoffgehalt, Formaldehydgehalt, Bestimmung des Molverhältnisses, Gelzeit) von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Phenol-Formaldehyd-Harzen und mit Harnstoff modifizierten Phenolharzen bestimmt. Mittels klebtechnischen und polymeranalytischen Untersuchungen lassen sich die untersuchten Klebstoffe klar strukturieren und unterscheiden.

Die Versuche zur PUF-Synthese wurden im Labormaßstab durchgeführt. Es wurde mit einem Molverhältnis von Phenol: Harnstoff: Formaldehyd mit 1: 1: 2 - 5 gearbeitet. Der entwickelte Syntheseweg zur Bildung eines PUF-Copolymers kann zusammenfassend mit drei Reaktionsschritten dargestellt werden.

Synthese der Vorkondensate

Im ersten Schritt werden Harnstoff und Phenol mit Formaldehyd in getrennten Reaktionen zu Vorkondensaten umgesetzt. Die Reaktion wird durch Zeit, pH-Wert und Temperatur so gesteuert, dass sich nur Methylolharnstoffe bzw. Methylophenole bilden.

Kondensation des PUF-Copolymers

In einem nächsten Reaktionsschritt werden die beiden Reaktionsansätze zusammengeführt und durch heterogene Katalyse mittels anionischer und kationischer Ionenaustauscher im Rohrreaktor bei ca. 90 °C kondensiert.

Nachkondensation

Anschließend wurde das PUF-Copolymer bis zum Erreichen einer Viskosität von ca. 400 mPas bei 70°C nachkondensiert.

Zur Verfolgung des Reaktionsverlaufes der PUF-Synthese und zur Charakterisierung werden polymeranalytische Methoden auf ihre Anwendung geprüft. Die Gelpermeationschromatographie stellte sich als eine geeignete Methode zur Verfolgung der Polymerisation heraus. Durch die Wahl eines UV- und RI-Detektors konnten die Monomere und die Klebstoffmatrix in ihrer Molmassenverteilung erfasst werden. Dadurch ist es möglich (UF, PF, PUF) und deren Gemische und Modifizierungen (UF/PF oder PF+U) voneinander zu unterscheiden. Ein Harnstoff-Formaldehyd-Harzsystem ist nicht UV-aktiv und wird deshalb nur über den RI-Detektor erfasst. Der freie Harnstoff ist im GPC-Diagramm deutlich bei einer Retentionszeit von 19,5 min und der methylierte Harnstoff bei 19 min erkennbar. Ein Phenol-Formaldehyd-Harz ist sowohl mit dem UV- als auch RI-Detektor zu erfassen. Das freie Phenol hat eine Retentionszeit zwischen 20 bis 21 min. Der hochmolekulare Anteil der PF-Klebstoffmatrix ist im GPC-Diagramm bei einer Retentionszeit 12 bis 18 min zu erkennen. Ein mit Harnstoff modifiziertes Phenolharz kann ebenfalls an seinem typischen GPC-Verlauf mit den UV Signal des freien Harnstoffs bei 19,5 min erkannt werden. Das PUF-Copolymer wird durch eine identische Linienführung beider Detektoren im GPC-Diagramm beschrieben. Nur das freie Phenol und der freie Harnstoff sind in Abhängigkeit der Erfassung mit einem geringen Anteil erkennbar.

Die ^{13}C -NMR-Methode lieferte Strukturinformation von verschiedenen Leitsubstanzen von UF- und PF-Harzen, sowie den Kondensationsklebstoffen aus Harnstoff, Phenol und Formaldehyd (UF, PF, PF+U, PUF). Die NMR-Analyse wurde mit den gemessenen Daten der Proben und errechneten Daten von Modellsubstanzen verglichen. Die NMR-Spektren zeigten neben den Signalen von freiem Harnstoff (160 ppm) und verbrückten Phenolringen (um 130 ppm), auch nicht umgesetzten Formaldehyd (85 ppm bis 95 ppm) an.

Ebenfalls konnte mit Hilfe von NMR-Untersuchungen die Reproduzierbarkeit des Syntheseweges geprüft werden, indem das PUF-Polymer unter identischen Bedingungen hergestellt wurde. Die prozentuale Zusammensetzung der PUF-Klebstoffe wurde mit der quantitativen ^{13}C -NMR-Technik bestimmt. Die Signale von Methylenbrücken zwischen para-para-Phenolringen ($40,1\text{ ppm}$; $\Phi\text{pCH}_2\Phi\text{p}$) und zwischen Harnstoff und ortho-Phenolringen ($40,0\text{ ppm}$; $\text{NH-CH}_2\text{-}\Phi\text{o}$) konnten im

DEPT-Spektrum identifiziert, aber nicht getrennt werden. Das Copolymer enthält ca. 40 % Methylenbrücken zwischen Phenol und Harnstoff, 40 % Methylenbrücken zwischen Phenol und Phenol und 20 % Brücken zwischen Harnstoff und Harnstoff. Zusätzlich konnte eine größere Anzahl von Methylolgruppen an Phenol (z.B. $\Phi\text{OCH}_2\text{OH}$) und Harnstoff (z.B. $-\text{N}(\text{C})-\text{CH}_2\text{OH}$) sowie zyklische Harnstoffstrukturen nachgewiesen werden.

Die MALDI-TOF-Spektrometrie ist eine polymeranalytische Untersuchungsmethode, welche erstmalig bei diesen Klebstoffsystemen angewendet wurde. Dazu wurden bekannte Klebstoffsysteme wie UF, PF, PF+U und das synthetisierte PUF untersucht. Die Ergebnisse der MALDI-TOF Analyse zeigen, dass es sich bei dem PUF 16 um ein Copolymer aus Harnstoff, Phenol und Formaldehyd handelt. Es sind auch einige PF-Strukturen nachweisbar. Reine UF-Strukturen konnten nicht gefunden werden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass das synthetisierte System eher phenoplastische als aminoplastische Eigenschaften zeigt. Die folgenden Copolymerstrukturen konnten nachgewiesen werden: $\text{P}_1\text{U}_1\text{F}_2$ ($M = 218 \text{ g/mol}$), $\text{P}_1\text{U}_1\text{F}_3$ ($M = 247 \text{ g/mol}$), $\text{P}_1\text{U}_2\text{F}_2$ ($M = 259 \text{ g/mol}$), $\text{P}_1\text{U}_2\text{F}_3$ ($M = 290 \text{ g/mol}$), $\text{P}_1\text{U}_2\text{F}_4$ ($M = 319 \text{ g/mol}$), $\text{P}_1\text{U}_3\text{F}_3$ ($M = 332 \text{ g/mol}$), $\text{P}_1\text{U}_3\text{F}_4$ ($M = 361 \text{ g/mol}$) sowie $\text{P}_3\text{U}_1\text{F}_7$ ($M = 521 \text{ g/mol}$). Das System enthält noch einige Tri-Phenole (P_3F_5 bis P_3F_7) und ein Tetra-Phenol (P_4F_7).

Die Untersuchungen der dynamischen Differenzkalorimetrie eignen sich zur Charakterisierung von Klebstoffsystemen und lassen Gemische von UF- und PF-Klebstoffen gegenüber Copolymeren aus Phenol, Harnstoff und Formaldehyd unterscheiden. UF-Klebstoffe härten unter sauren Bedingungen im Bereich von 70°C bis ca. 110°C und erfahren ihr Peakmaximum bei 90°C . Phenol-Formaldehyd-Klebstoffe härten unter alkalischen Bedingungen bei einem Peakmaximum bei ungefähr 150°C aus. Der Aushärtungsverlauf eines UF/ PF-Gemisches (50:50) zeigt deutlich zwei separate Peaks des Phenol- und Harnstoffanteiles im DSC-Diagramm. Bei einem PUF-Copolymer ist der Kurvenverlauf im DSC-Diagramm als ein ansteigender Peak bei einem Maximum bei 120°C , welcher dann weiter ansteigend ein weiteres Maximum bei 180°C erfährt, zu beschreiben.

Als Anwendungsbeispiel für das entwickelte Klebstoffsystems PUF wurden orientierend Spanplatten im Technikum des WKI und in der Industrie (DYNEA) hergestellt. Die Werte werden folgend erst für die WKI- und dann für die Dynea-Platte aufgeführt. Die hergestellten Platten erreichten eine mittlere Rohdichte von 652 kg/m^3 bzw. 705 kg/m^3 . Die mittlere Querkzugfestigkeit der Platte liegt bei $0,41 \text{ N/mm}^2$ bzw. $0,34 \text{ N/mm}^2$ und damit im Bereich von industriell hergestellter Platten ($0,30 \text{ N/mm}^2$ bis $0,45 \text{ N/mm}^2$). Die Wasseraufnahme und die Quellung von rund 44 % bzw. 33% sind über den erforderlichen Werten nach DIN EN 312. Der Perforatorwert konnte bei DYNEA mit $28,6 \text{ mg/100 g}$ gegenüber dem WKI-Wert von $51,5 \text{ mg/100 g}$ durch Einsatz des Härters (K_2CO_3 , NaOH) deutlich verbessert werden. Der doch etwas allgemein hohe Perforatorwert ist auf den Überschuss an Formaldehyd bei der Kondensation und damit auf das zu hohe Molverhältnis zurückzuführen.

Die Synthese der Monomeren Phenol, Harnstoff, Formaldehyd zu einem Copolymer PUF konnte erstmalig mit Hilfe kationischer und anionischen Ionenaustauscher durchgeführt werden. So gelang es nach der Herstellung der methylierten Phenol- und Harnstoffverbindungen durch das Angebot von H^+ - und OH^- -Ionen beiden Monomersystemen, die benötigte Reaktionsbedingungen zur Verfügung zu stellen, so dass eine Bindung zwischen Harnstoff und Phenol eingegangen werden konnte.

Diese Arbeit auf dem Gebiet der Kondensationsharzchemie, im Speziellen der Copolymerisation von Harnstoff, Phenol und Formaldehyd, lässt allgemein die Frage für Kondensationsklebstoffe mit Formaldehyd und Phenol, Harnstoff, Melamin und Resorcin nach einer kontinuierlichen Prozessführung im Rohrreaktor mit Ionenaustauschern aufkommen, welches das traditionelle Batch-Verfahren ablösen könnte. Dies sind erste weitere Forschungsansätze für die Kondensationsklebstoffentwicklung bei Holzwerkstoffen. Ganz speziell für die PUF-Copolymerisation gilt es als vorrangig, die Verfahrenstechnik vom Labormaßstab in den halbertechnischen Maßstab mit der dazugehörigen Regelungstechnik und Prozesskontrolltechnik zu überführen. Weiterhin sind die einzelnen Syntheseschritte zu optimieren und aufeinander abzustimmen. Vor allem sollte die Hauptreaktion am Ionenaustauscher stärker betrachtet werden, da dies die Kernlösung für eine Copolymerisation der drei Monomeren Phenol, Harnstoff, Formaldehyd darstellt. So können weitere kationische und anionische Ionenaustauscher in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen mit unterschiedlichen Verweilzeiten untersucht werden. Die Polymeranalytik mit der Gelpermeationschromatographie, der MALDI-TOF-Untersuchung und der quantitativen ^{13}C -NMR Spektroskopie sowie die DSC sind gut geeignet, die PUF-Synthesen analytisch zu begleiten. Die Gelpermeationschromatographie kann mit der Möglichkeit der Fraktionierung von unterschiedlichen Molmassen des Polymerisationsgemisches weiterführend zur Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte kontinuierlich am Prozess beteiligt werden. Der Ausbau dieser Analytik mit der konkreten Anwendung sollte ebenfalls im Fokus eines neuen Forschungsansatzes liegen. Ein nächstes Ziel kann die allgemeine Reaktionsführung bei der Herstellung von Kondensationsharzen über Ionenaustauscher sein. Die Umsetzung der PUF-Synthese im Technikumsmaßstab ist ein erster Schritt.

Literaturverzeichnis

- [1] Lohmann, U., *Holzlexikon*, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH & Co., Leinfelden-Echterdingen **2003**.
- [2] Baumann, H., *Leime und Kontaktkleber. Theoretische Grundlagen Eigenschaften und Anwendung*, Springer Verlag, Berlin u.a., **1967**.
- [3] Hofe, T., Reinhold, G.; *Grundlagen der GPC*, Chemie in Labor und Biotechnik, Mainz, **1999**, 50.
- [4] Pasch, H., Rode, K. et al.; *Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of synthetic polymers*, Angewandte Makromolekulare Chemie, **1996**, 241, 95-111.
- [5] Schmidt, K., Grunwald, D. et al.; *Preparation of Phenol-Urea-Formaldehyde Copolymer Adhesives under Heterogeneous Catalysis*, Journal of Applied Polymer Science, **2006**, 102, 2946-2952.
- [6] Wistuba, E.; *Kleben und Kunststoffe*, Chemie in unsere Zeit, **1980**, 14, 124-133.
- [7] Marutzky, R. (Hg.); *Klebstoffe für Holzprodukte und Faserformteile Neue Entwicklungen, Applikationen und Analysetechniken. WKI-Bericht Nr. 32*, Braunschweig, **1997**.
- [8] Onusseit, H.; *Klebstoffe auf Basis natürlicher Rohstoffe*, Adhäsion, Kleben & Dichten, **2003**, 42, 18-23.
- [9] Baekeland, L. H., Patent 233803, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd*, **1908**.
- [10] Dunky, M., Niemz, P., *Holzwerkstoffe und Leime: Technologie und Einflußfaktoren*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, **2002**.
- [11] Deppe, H.-J., Ernst, K., *Taschenbuch der Spanplattentechnik*, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH Co. KG, Leinfelden-Echterdingen, **2000**.
- [12] Isenegger B., *Holzwerkstoffe. Lehrmittel im Bereich Holzfach*, Kronospan Schweiz AG , Menznau, **2005**.
- [13] Deppe, H.-J., Ernst, K., *MDF-Mitteldichtefaserplatte*, DRW-Verlag Weinbrenner GmbH Co. KG, Leinfelden-Echterdingen, **1996**.
- [14] Fritsch, Manfred, *Handbuch für gesundes Bauen und Wohnen*, dtv-Verlag, München, **1996**.
- [15] Habenicht, G., *Kleben. Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, Springer, Berlin u.a., **2009**.
- [16] Brockmann, W., Geiss, P. I. et al., *Klebtechnik. Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, 1. Aufl., Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2008**.
- [17] Zeppenfeld, G., Grunwald, D., *Klebstoffe in der Holz- und Möbelindustrie*, DRW- Verlag Weinbrenner GmbH Co. KG, Leinfelden-Echterdingen, **2005**.
- [18] Mittal, K. L., Pizzi, A., *Adhesion Promotion Techniques. Technological Applications*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1999**.

- [19] Bruyne, N. A. de, Houwink, R., *Klebtechnik: Die Adhäsion in Theorie und Praxis*, Berliner Union, Stuttgart, **1957**.
- [20] Bikermann, J., *The science of adhesive joints*, Academic Press, New York, **1961**.
- [21] Good, R. T.; *Theory of cohesive vs. adhesive separation in an adhering system*, Journal of Adhesion, **1972**, 4, 133-154.
- [22] Stehr, M., Dissertation; *Adhesion to machined and laser ablated wood surfaces*, KTH Stockholm, **1999**.
- [23] Voyutskil, S.; *Adhesion and autoadhesion of polymers*, Adhäsion, **1962**, 5, 30-36.
- [24] Sharp, L., Schonborn, H.; *Surface Energetics. Adhesion Adhesive Joints*, Angewandte Chemie, **1964**, 189-201.
- [25] Haufe, M., Dissertation; *Methoden zur Verbesserung der Adhäsion von Klebstoffen an metallischen Oberflächen*, Universität Bielefeld, Bielefeld, **2002**.
- [26] Industrieverband der Klebstoffe e.V. (Hg.); *Handbuch Klebtechnik 2010/2011*, Friedrich Vieweg & Sohn, Düsseldorf, **2010**.
- [27] Greber, J. M., Lehmann, E. et al., *Die tierischen Leime. Geschichte, Herstellung, Untersuchung, Verwendung, Patentübersicht*, Schäfer, Hannover, **2003**.
- [28] Elias, H.-G., *Makromoleküle. 1. Chemische Struktur und Synthese*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [29] Goldschmidt, T., Patent 725650, *Verfahren zur Verleimung von Werkstoffen insbesondere Sperrholz*, **1930**.
- [30] John, H., Patent 94687, *Verfahren zur Herstellung eines gewerblich verwertbaren Kondensationsproduktes aus Formaldehyd und Harnstoff*, **1919**.
- [31] Vierling, K., Schmihing, M. et al. (I.G. Farbenindustrie AG), Patent 550647, *Verfahren zum Verleimen von Holz, insbesondere von Sperrholz*, **1932**.
- [32] Zerweck, W., Keller, K. (IG Farbenindustrie AG Frankfurt/Main), Patent 669807, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten*, **1936**.
- [33] Widmer, G., Sutter, T. et al. (Ciba AG, Basel), Patent 875411, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Aminotriazinen*, **1939**.
- [34] Hentrich, W., Köhler, R. (Henkel & Cieba GmbH Düsseldorf), Patent 647303, *Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensationsprodukten*, **1935**.
- [35] Klatte, F., Bollett, A. (Chemische Fabrik Greisheim-Elektron Frankfurt/Main), Patent 281688, *Verfahren zur Herstellung technisch wertvoller Produkte aus organischen Vinylestern*, **1914**.
- [36] Technische Kommission Holzklebstoffe (TKH), *TKH-3 Merkblatt Dispersions-Holzleime*, Industrieverband Klebstoffe e.V., **2004**, Düsseldorf.
- [37] Technische Kommission Holzklebstoffe (TKH), *TKH-4 Merkblatt - Schmelzklebstoffe*, Industrieverband Klebstoffe e.V., **2006**, Düsseldorf.
- [38] Gebr. de Trey, Patent 211116, *Verfahren zur Herstellung eines härtbaren Kunstharzes*, **1940**.
- [39] Yan Xu, Dissertation; *Untersuchungen zur Verleimung von Holz und Holzspanplatten mit UF-Leimharzen und PMDI*, TU Braunschweig, Braunschweig, **2009**.
- [40] Dunky, M., Venia docendi; *Leime und Holzwerkstoffe*, Universität für Bodenkultur Wien, Wien, **1999**.

- [41] Marutzky, R. (Hg.); *Klebstoffe für Holzprodukte. WKI-Bericht Nr. 39*, Braunschweig, **2005**.
- [42] BASF AG, *Verwendung von Gemischen auf Basis von Formamid als Härtingsbeschleuniger für Phenol-Formaldehyd-Leime*, Ludwigshafen, **1975**.
- [43] Dunky, M.; *Harnstoff-Formaldehyd-Leime, ein ewig junges Bindemittel für Holzwerkstoffe*, *Holzforschung Holzverwertung*, **1994**, 6, 94-98.
- [44] Gardziella, A., Pilato, L. A. et al., *Phenolic resins. Chemistry, applications, standardization, safety and ecology*, Springer, Berlin, **2000**.
- [45] Marutzky, R., *Formaldehyde: State of Art and Future Trends*. in Cost 49, Hamburg, **2006**.
- [46] Horn, V., Benndorf, G. et al.; *Strukturgruppenanalyse von Harnstoff-Formaldehyd-Leimen*, *Plaste Kautschuk*, **1978**, 25, 570.
- [47] Stoye, D., Freitag, W., *Lackharze. Chemie, Eigenschaften und Anwendungen*, Carl Hanser-Verlag, München, Wien, **1996**.
- [48] D. Grunwald, Dissertation; *Untersuchung zur Molekulargewichtsverteilung und Charakterisierung von Strukturelementen an Harnstoff-Formaldehyd-Harzen*, TU Braunschweig, Braunschweig, **2002**.
- [49] Kim, M. G., No, Y. B. et al.; *Examination of selected synthesis and room-temperature storage parameters for wood adhesive-type urea-formaldehyde resins by C-NMR spectroscopy*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2003**, 89, 1896-1917.
- [50] Dunky, M., *Chemistry of adhesives in COST E13 WG1 (Wood Adhesives and Bonding Process)*, Espoo, Finland, **2000**.
- [51] Petersen, H.; *Neue Erkenntnisse in der Aminoplastchemie*, *Angewandte Chemie*, **1964**, 76, 909-919.
- [52] Petersen, H.; *Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Methylierbarkeit NH-gruppenhaltiger Verbindungen*, *Textilveredelung*, **1968**, 3, 160-179.
- [53] Petersen, H.; *Kinetik und Katalyse bei Aminoplastkondensationen II*, *Chemiker Zeitung*, **1971**, 95, 6925-7010.
- [54] Zigeuner, G., Pitter, R.; *Studien auf dem Gebiete der Harnstoff-Formaldehyd-Kondensation*, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, **1955**, 86, 57-68.
- [55] Dunky, M., Grunwald, D., *Emission. in COST E13 WG1 (Glued wood products)*, Espoo, Finland, **2000**.
- [56] Dunky, M., Lederer, K. et al.; *Einfluß der Molgewichtsverteilung des Harnstoff-Formaldehyd-Harzes auf die technologischen Eigenschaften hiermit verleimter Spanplatten*, *Holzforschung Holzverwertung*, **1981**.
- [57] Pizzi, A., *Handbook of Adhesive Technology*, Dekker, New York, **1994**.
- [58] Deppe, H.-J., Schmidt, K.; *Verleimung mit säurehärtenden Phenol-Formaldehydharzen*, *Holzzentralblatt* **2000**, 12, 158-159.
- [59] Öldörp, K., Marutzky, R.; *Untersuchungen an Spanplatten mit harnstoffmodifizierten PF-Harzen*, *Holz als Roh- und Werkstoff*, **1998**, 75-77.
- [60] *icis pricing report 2012* <http://www.icispricing.com/> Zuletzt aufgerufen am: 4. 8. 2012.
- [61] Sykes, P., Todd, A. R. et al., *Reaktionsmechanismen der organischen Chemie. Eine Einführung*, VCH, Weinheim, **2001**.
- [62] Becker, B. (Hg.); *Kunststoff-Handbuch*, Carl Hanser Verlag, München, **1988**.

- [63] Dix, B., Marutzky, R.; *Möglichkeiten der Verleimung mit Klebstoffen auf der Basis von natürlichen Polyphenolen*, Adhäsion, **1982**, 26, 4-10.
- [64] Dix, B., Marutzky, R.; *Tanninformaldehydharze als Bindemittel für Holzwerkstoffe*. WKI-Bericht Nr. 18, Eigenverlag Braunschweig, **1987**.
- [65] Scopelitis, E., Pizzi, A.; *Urea- Resorcinol- Formaldehyde Adhesives of Low Resorcinol Content*, Journal of Applied Polymer Science, **1993**, 48, 2135-2146.
- [66] Hassan, E. B., Kim, M. G. et al.; *Phenol-Formaldehyd-Resins Made from Phenol- Liquefied Wood for the Bonding of Particalboard*, Journal of Applied Polymer Science, **2009**, 112, 1436-1443.
- [67] Tomita, B., Hse, C. Y.; *Cocondensation of urea with methylolphenols in acidic conditions*, Journal of Applied Polymer Science, **1992**, 30, 1615-1624.
- [68] Tomita, B., Ohya, M. et al.; *Synthesis of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins from UF-concentrate and phenol*, Holzforschung, **1994**, 48, 522-526.
- [69] Turunen, M., Leila Alvila et al.; *Modification of phenol-formaldehyde resol resins by lignin, starch and urea*, Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 88, 582-588.
- [70] Poljansek, I., Sebenik, U. et al.; *Characterization of Phenol- Urea- Formaldehyde resin by Inline FTIR Spectroscopy*, Acta Chimica Slovenica, **2006**, 99, 2016-2028.
- [71] Lee, S. M., Kim, M. G.; *Effects of Urea and Curing catalysts Added to the Strand Board Core-Layer binder Phenol-Formaldehyde Resin*, Journal of Applied Polymer Science, **2007**, 105, 1144-1155.
- [72] Pizzi, A., Stephanou, I. et al.; *Alkaline PF resins linear extension by urea condensation with hydroxybenzylalcohol groups*, Journal of Applied Polymer Science, **1993**, 50, 2201-2207.
- [73] Zhao, C., Pizzi, A. et al.; *Fast Advancement and hardening Acceleration of Low-Condensation Alkaline PF Resins by Esters and Copolymerized Urea*, Journal of Applied Polymer Science, **1999**, 74, 359-378.
- [74] Zhao, C., Pizzi, A. et al.; *Fast Advancement and hardening Acceleration of Low-Condensation Alkaline PF Resins by Esters and Copolymerized Urea II Esters during Resin reaction and effect of Guanidine salts*, Journal of Applied Polymer Science, **2000**, 77, 249-259.
- [75] He, G., Riedl, B.; *Phenol-Urea-Formaldehyde Cocondensed Resol Resins: Their synthesis, Curing Kinetics and Network Properties*, Journal of Polymer Science, **2003**, 41, 1929-1938.
- [76] He, G., Yan, N.; *¹³C-NMR study on structure, composition and curing behavior of phenol-urea-formaldehyde resole resins*, Polymer, **2004**, 45, 6813-6822.
- [77] He, G., Yan, N.; *Influence of the Synthesis Conditions on the Curing behavior of Phenol-Urea-Formaldehyde Resol Resins*, Journal of Applied Polymer Science, **2005**, 95, 1368-1375.
- [78] Du, G., Li, J. et al.; *Developing Phenol-Urea-Formaldehyde Cocondensed Resins I. Synthesis and Analysis*, Scientia Silvae Sinicae, **2000**, 36.
- [79] Du, G., Lei, H. et al.; *Synthesis-Structure-Performance Relationship of Cocondensed Phenol-Urea-Formaldehyde Resins bei MALDI-ToF and ¹³C NMR*, Journal of Applied Polymer Science, **2008**, 10, 1182-1194.
- [80] Fan, D., Chang, J. et al.; *¹³C- NMR Study on the Structure of Phenol- Urea- Formaldehyde resins Prepared by Methylolureas*, Journal of Applied Polymer Science, **2009**, 112, 2195-2202.

- [81] Fan, D.-B., Li Jian-Zhang et al.; *On the structure and cure acceleration of phenol-urea-formaldehyde resins with different catalysts*, European Polymer Journal, **2009**, 45, 2849-2857.
- [82] Fan, D., Chang, J. et al.; *Cure Properties and adhesive performances of cure-accelerated phenol-urea-formaldehyde resins*, European Journal Wood Production, **2011**, 69, 213-220.
- [83] Vazquez, G., Lopez-Suevos, F. V.-G. A.; *^{13}C -NMR analysis of phenol-urea-formaldehyde prepolymers and phenol-urea-formaldehyde-tannin*, Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 88, 582-588.
- [84] Vazquez, G., Lopez-Suevos, F. V.-G. A.; *Curing process of phenol-urea-formaldehyde-tannin adhesives. Kinetic Studies by DSC and DMA*, Journal Analysis Calorimetry, **2005**, 82, 143-149.
- [85] Schmidt, K., *Strukturaufklärung von Klebstoffen mit moderner Polymeranalytik. WKI-Kurzbericht 2/2002*, Braunschweig, **2002**.
- [86] Armonas, J. E.; *Gel permeation chromatography and its use in the development of resins*, Forest Products Journal, **1970**, 20.
- [87] Hope, P., Stark, B. P. et al.; *A study of urea-formaldehyde resins using gel permeation chromatography*, British Polymer Journal, **1973**, 5, 363-378.
- [88] Gobec, G., Dunky, M. et al.; *Gelpermeationschromatographie und Kalibrierung an resolischen Phenol-Formaldehyd-Kondensaten*, Angewandte Makromolekulare Chemie, **1997**, 251, 171-179.
- [89] Gobec, G., Dissertation; *Systematische Charakterisierung von alkalisch kondensierten Phenol- Formaldehyd-Harzen im Hinblick auf ihren Einsatz in Holzwerkstoffen*, Montanuniversität Leoben, Leoben, **1997**.
- [90] Grunwald, D., *Kombinierte analytische Untersuchungen von Klebstoffen für Holzwerkstoffe*, Mensch-und-Buch-Verlag, Berlin, **2002**.
- [91] Grunwald, D., Diplomarbeit; *Untersuchungen zur Molekulargewichtsverteilung und Charakterisierung von Strukturelementen an Harnstoff-Formaldehyd-Harzen*, TU Braunschweig, Braunschweig, **1997**.
- [92] Pasch, H., Trathnigg, B., *HPLC of polymers*, Springer, Berlin Heidelberg, **1998**.
- [93] Yazaki, Y., Collins, P. M. J. et al.; *PF-Klebstoffe*, Holzforschung, **1994**, 48, 41-48.
- [94] Billiani, J., Lederer, K. et al.; *Untersuchung der Molmassenverteilung von Harnstoff-Formaldehyd-Leimharzen durch GPC gekoppelt mit Lichtstreuung*, Angewandte Makromolekulare Chemie, **1990**, 180, 199-208.
- [95] Hesse, M., Meier, H. et al., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **2011**.
- [96] Pasch, H., Dairanieh, I. S.; *^{13}C NMR Characterization of sulphonated urea-phenol-formaldehyde resins*, Polymer, **1990**, 31, 1707-1710.
- [97] Kim, M. G., Amos, L. W.; *Quantitative carbon-13 NMR study of urea-formaldehyde resins in relation to the formaldehyde emission levels*, Industrial & Engineering Chemistry Research **1990**, 29, 208-212.
- [98] Pasch, H., Ghahary, R.; *Analysis of Complex polymers by MALDI-TOF Mass Spectrometry*, Macromolecular Symposia, **2003**, 152, 267.
- [99] Karras, M., Bachmann, D. et al.; *Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds*, International Journal of Mass Spectrometry, **1987**, 78, 53.

- [100] Schrod, M., Diplomarbeit; *Analytische Untersuchungen an Phenol-Formaldehyd-Harzen*, Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **1998**.
- [101] Schrod, M., Rode, K. et al.; *Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry Of Synthetic Polymers. 6. Analysis Of Phenol-Urea-Formaldehyde Cocondensates*, Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 90, 2540-2548.
- [102] Günzler, H., Gremlich, H.-U., *IR-Spektroskopie*, Wiley VCH Verlag, Weinheim **2003**.
- [103] Schmolke, R., Dietrich, K. et al.; *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Harnstoff-Formaldehyd-Feststoffen*, Acta Polymerica, **1987**, 38, 574-579.
- [104] Poljansek, I., Krajnc, M.; *Characterization of Phenol- Formaldehyde Prepolymer Resins by In Line FT- IR Spectroscopy*, Acta Chimica Slovenica, **2005**, 52, 238-244.
- [105] Ehrenstein, G. W., *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, Carl Hanser Verlag, München, **2003**.
- [106] Hemminger, W., Cammenga, H. K., *Methoden der thermischen Analyse*, Springer Verlag, Berlin, New York, **1989**.
- [107] Wagner, M., *Thermal Analysis in Practice. Applikations Handbuch*, Gießen, **2009**.
- [108] Höhne, G., Hemminger, W. et al., *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Berlin, **2010**.
- [109] Kunze, W. (Hg.); *Anwenderseminar Anwendungen der Thermische Analyse und der Rheologie zur Charakterisierung von Beschichtungen, Folien, Fasern und Klebstoffen*, TA Instruments, Eschborn, **2007**.
- [110] Goetzky, P., Pasch, H.; *Untersuchung zur Synthese und Härtung von Phenol-Formaldehyd-Harzen; 3. Die aktive Rolle des freien Phenols während der Härtung von Resolen, Plaste und Kautschuk*, **1990**, 37, 217-218.
- [111] Ohyama, M., Bunichiro, T. et al.; *Curing property and plywood adhesive performance of resol-type phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins*, Holzforschung, **1995**, 49, 87-91.
- [112] Schmidt, K., *Simulation des Härteverlaufes von Aminoplastklebstoffen mit Hilfe der Thermischen Analyse (DSC). WKI-Kurzbericht*, Braunschweig, **2002**.
- [113] Tomita, B., Yoshida, Y. et al.; *Kinetics of Cocondensation of Phenol and Urea I-III*, Mokuzai Gakkaishi, **1995**, 41, 547-658.
- [114] DIN ISO 8975, *Phenolharze-Messung des pH-Wertes*, Deutsches Institut für Normung **1992**.
- [115] Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, Wiley VCH Verlag, Weinheim, **2002**.
- [116] DIN EN 12092:2002-02, *Klebstoffe-Bestimmung der Viskosität*, Deutsches Institut für Normung **2002**.
- [117] Ludlam, P. K. J.; *Size exclusion chromatography of urea formaldehyde resins in dimethylformamide containing lithium chloride*, Journal of Applied Polymer Science, **1984**, 29, 3863-3872.
- [118] Pizzi, A., Garcia, R. et al.; *On the networking mechanisms of additives-accelerated phenol-formaldehyde polycondensates*, Journal of Applied Polymer Science, **1997**, 66, 255-266.
- [119] Tomita, B., Hse, C.-Y.; *Phenol-urea-formaldehyde (PUF) co-condensed wood adhesives*, International Journal of Adhesion & Adhesives, **1998**, 18, 69-79.
- [120] Tomita, B., Ohyama, M. et al.; *Synthesis of phenol-urea-formaldehyde cocondensed resins from UF-concentrate and phenol*, Holzforschung, **1994**, 48, 522-526.
- [121] Tomita, B., Hse, C.-Y.; *Syntheses and structural analyses of Cocondensed Resins from urea and Methylophenols*, Mokuzai Gakkaishi, **1993**, 39, 1276-1284.

- [122] Holleman, A. F., Wiberg, E. et al., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**.

Anhang

- Anhang A: Charakterisierung der industriellen UF-, PF und PF+U-Klebstoffsysteme
Anhang B: Protokoll zur Herstellung von Holzwerkstoffen

Anhang A: Charakterisierung der industriellen UF-, PF und PF+U-Klebstoffsysteme**Klebstoffsystem: UF****Probe: Momentive LL 4545****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Feststoffgehalt: 66%

Formaldehydgehalt: max. 0,2%

Viskosität: 400mPas

pH: 8-9

Analysen

pH-Wert: 8,53

Viskosität: -

Feststoffgehalt: 66,30%

Alkaligehalt: nicht bestimmbar

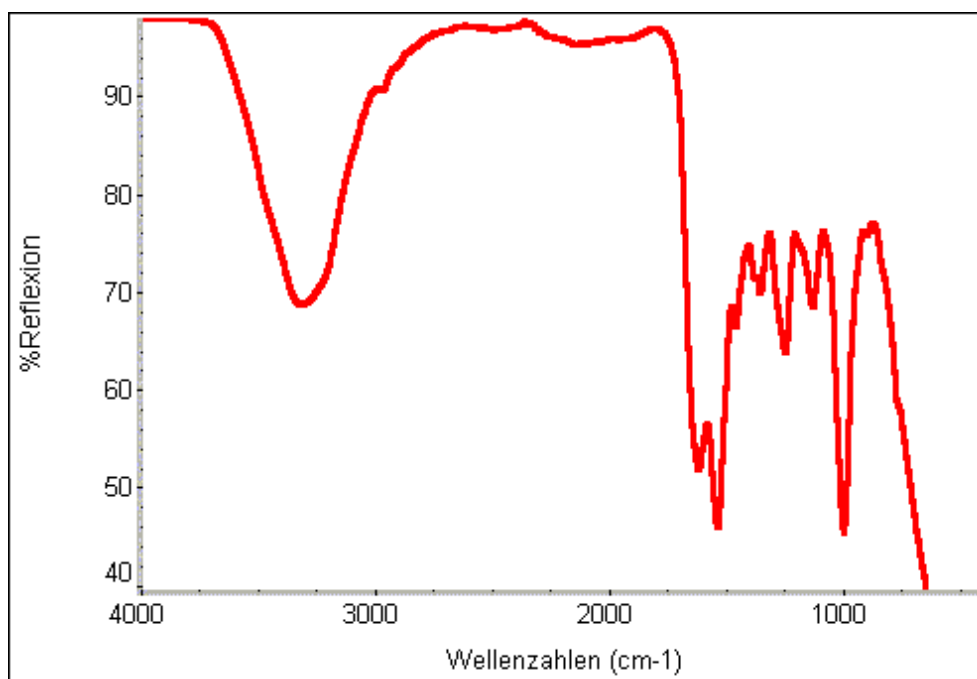
Stickstoffgehalt: 24,22%

Harnstoff-Gehalt: 51,93%

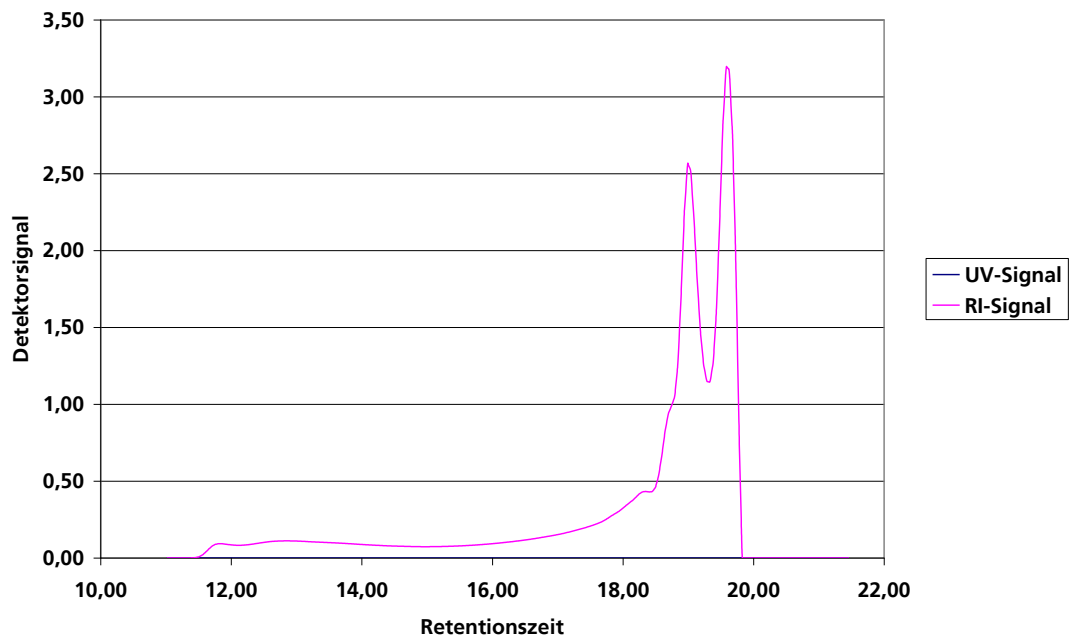
Gesamtformaldehydgehalt: 25,6%

Molverhältnis: 1 : 0,99-

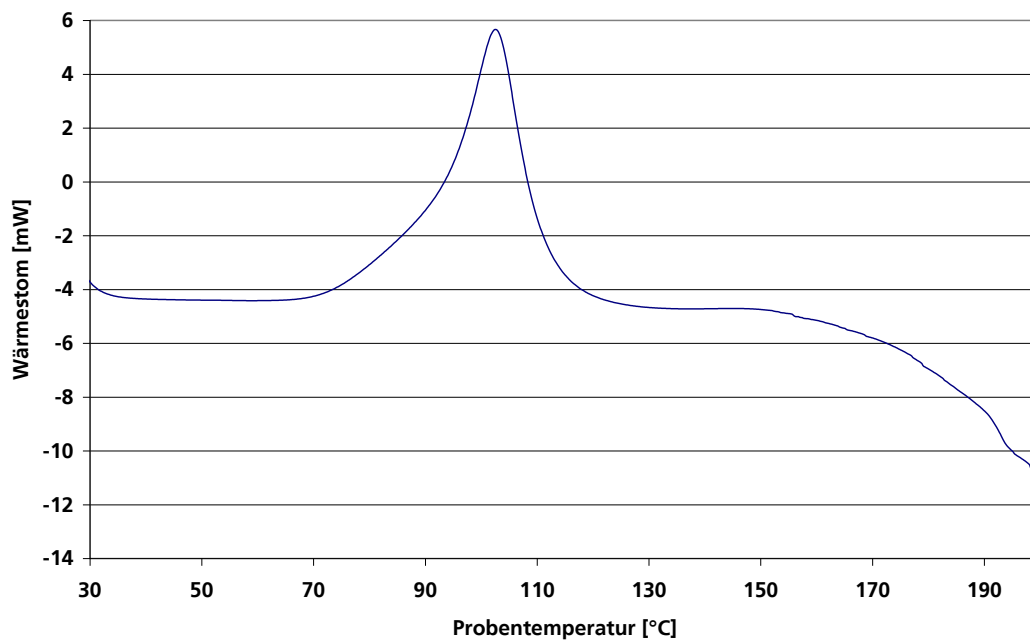
Gelzeit: 70s

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Momenitive LL 4545



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: UF**Probe: Momenitive LL 4549****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Feststoffgehalt: 65,5%

Formaldehydgehalt: <0,1%

Viskosität: 350mPas

pH: 8,6-9,6

Analysen

pH-Wert: 9,3

Viskosität: -

Feststoffgehalt: 67,11%

Alkaligehalt: nicht bestimmbar

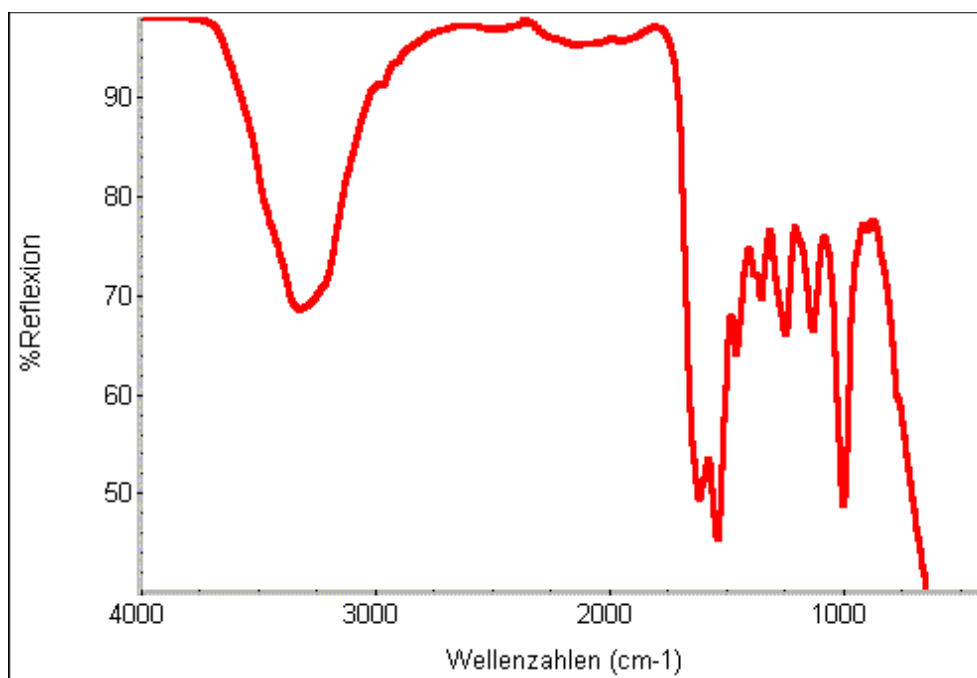
Stickstoffgehalt: 27,01%

Harnstoff-Gehalt: 57,91%

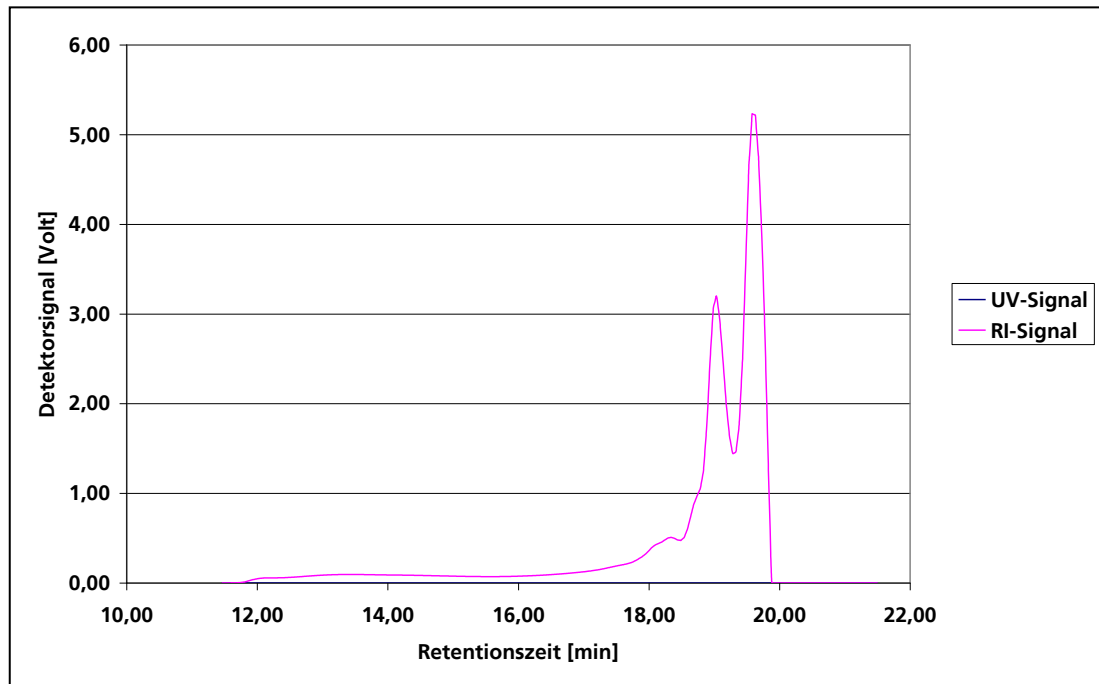
Gesamtformaldehydgehalt: 25,6

Molverhältnis: 1 : 0,88

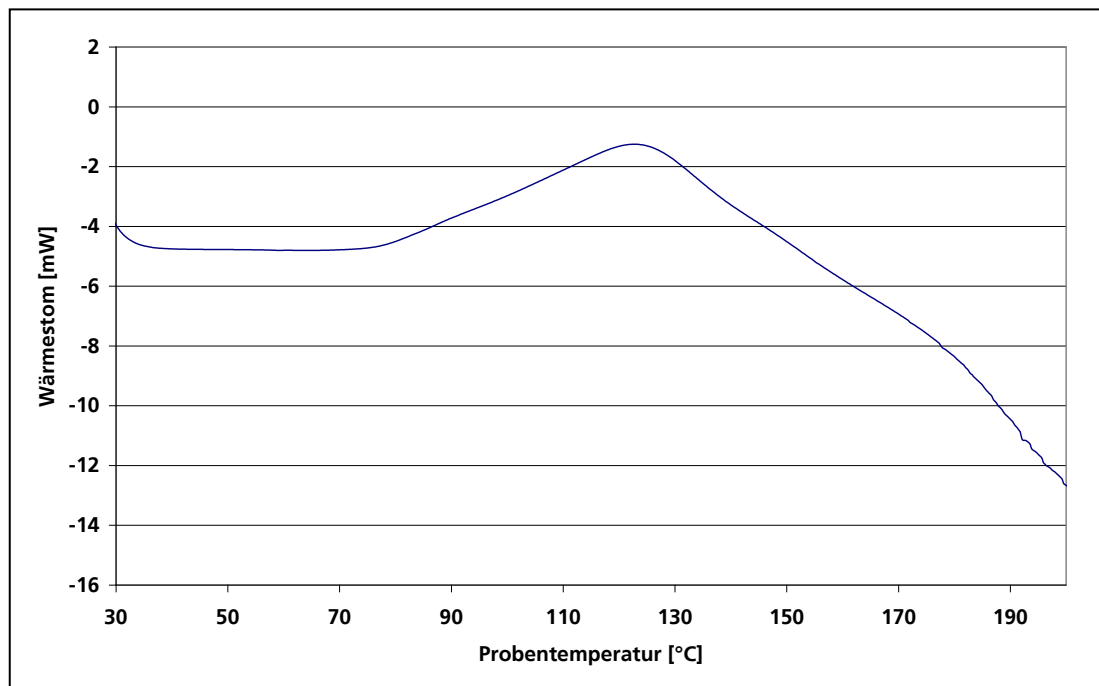
Gelzeit: 80 s

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Momentive LL 4549



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: UF**Probe: BASF K 350****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Trockengehalt: 66,5%

Viskosität: 350-600MPas

pH: 7,5-9,5

Analysen

pH-Wert: 9,05

Viskosität: 265Pas

Feststoffgehalt: 67,44%

Alkaligehalt: nicht bestimmbar-

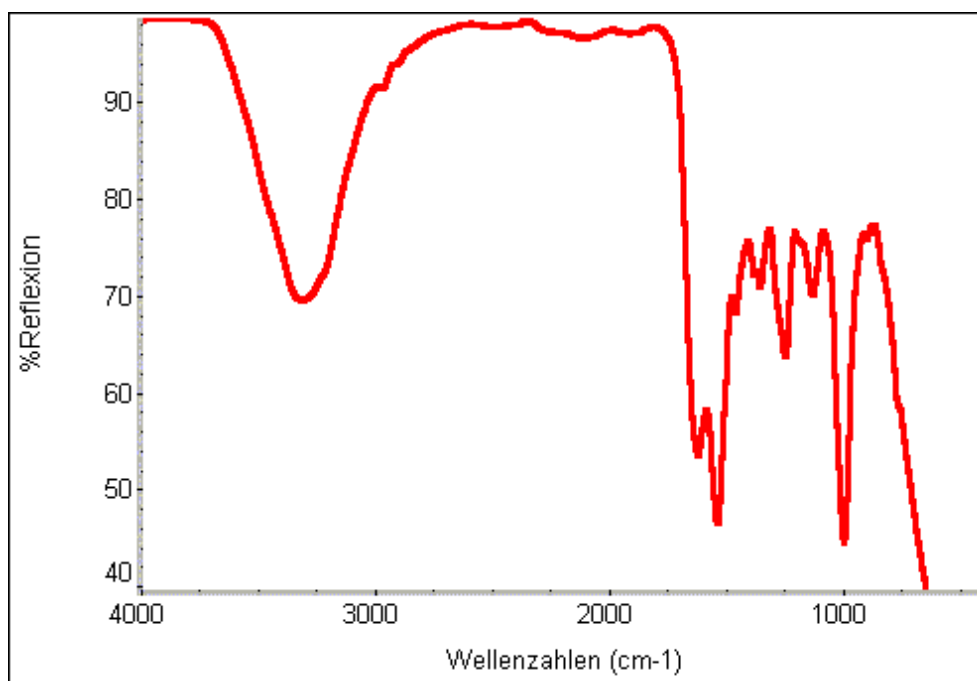
Stickstoffgehalt: 23,85%

Harnstoff-Gehalt: 51,14%

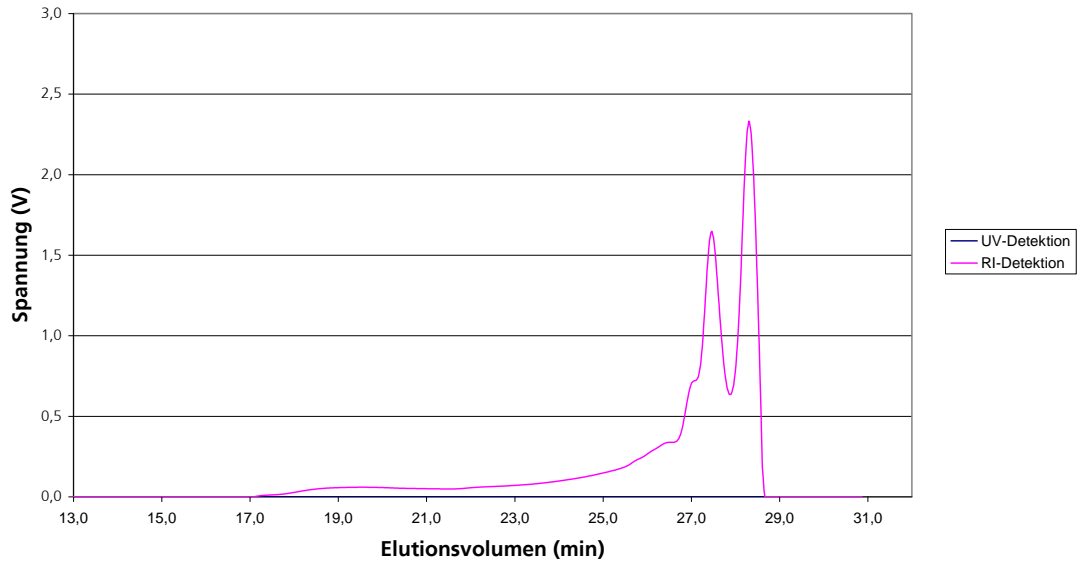
Formaldehydgehalt: 26,7%

Molverhältnis: 1 : 1,04-

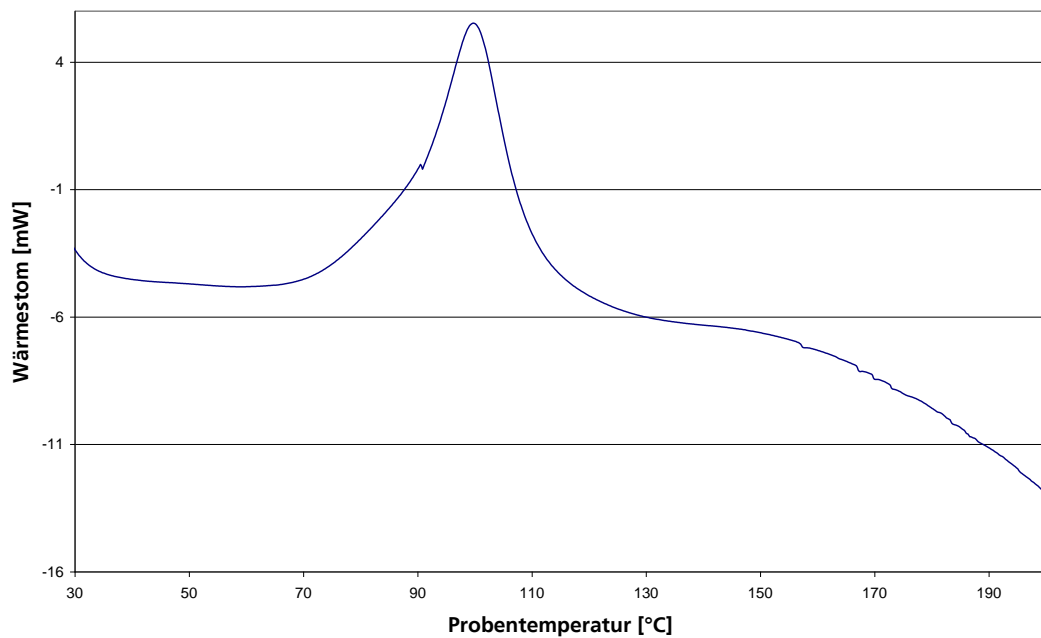
Gelzeit: 60 s

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): BASF K 350



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: UF**Probe: Dynea A****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Viskosität: 500mPas

pH: 8,5

Festharz: 65,5%

Analysen

pH-Wert: 8,97

Viskosität: 270Pas

Feststoffgehalt: 65,65%

Alkaligehalt: nicht bestimmbar

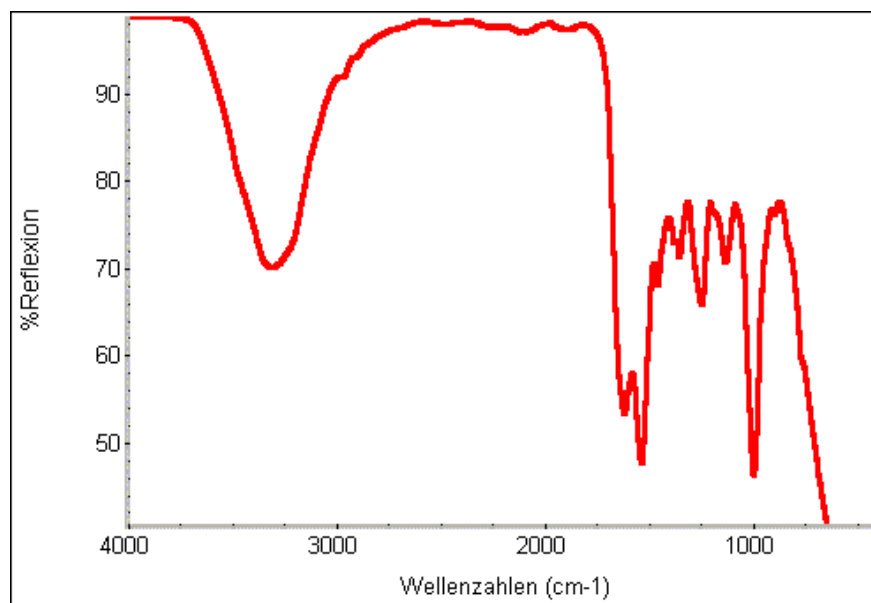
Stickstoffgehalt: 26,01%

Harnstoff-Gehalt: 55,76%

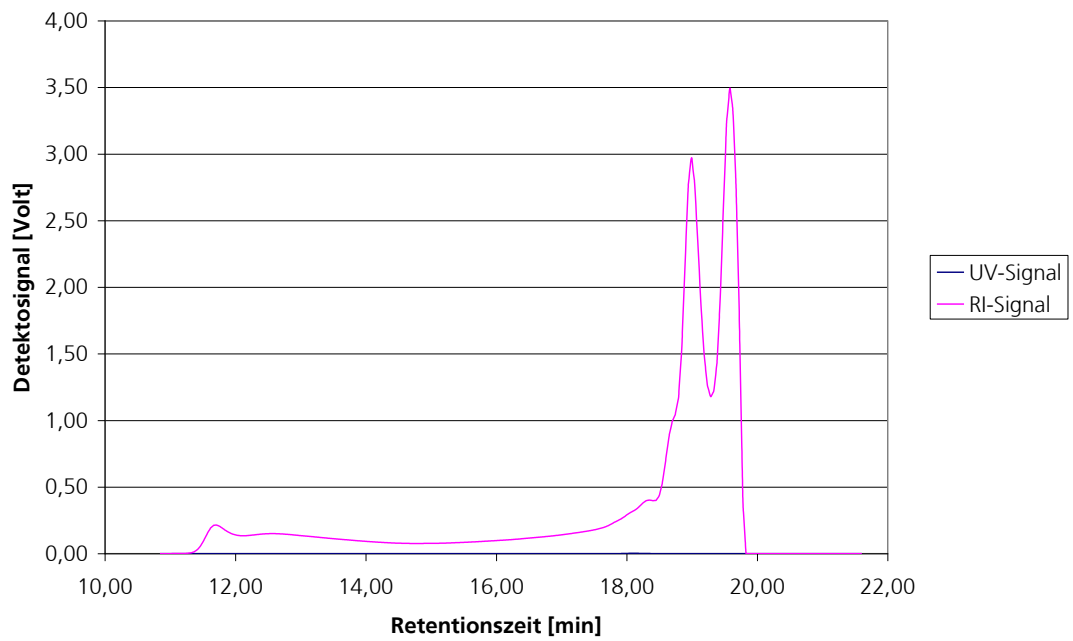
Formaldehydgehalt: 25,2%

Molverhältnis: 1 : 0,9-

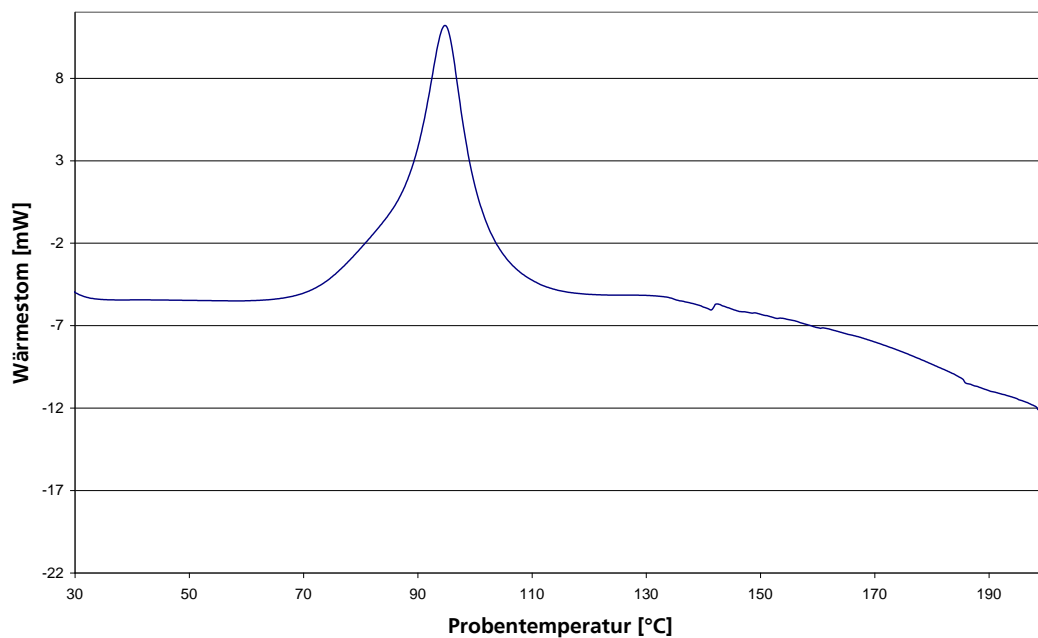
Gelzeit: 70 s

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Dynea A



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: UF**Probe: Dynea B****Eigenschaften des Klebstoffs**

Viskosität: 450 mPas

pH: 8,7

Festharz: 66,5

Analysen

pH-Wert: 8,42

Viskosität: 250Pas

Feststoffgehalt: 66,36%

Alkaligehalt: nicht bestimmbar

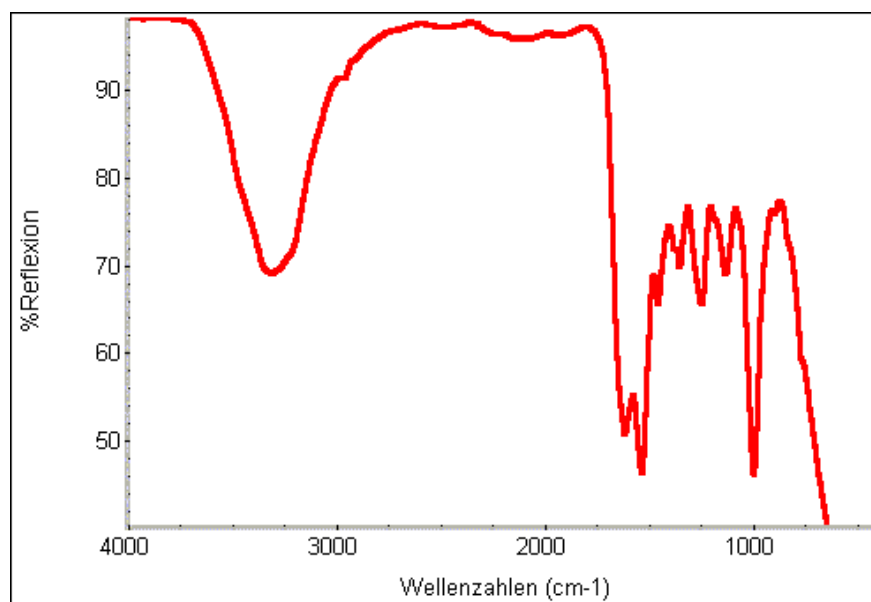
Stickstoffgehalt: 25,25%

Harnstoff-Gehalt: 54,16%

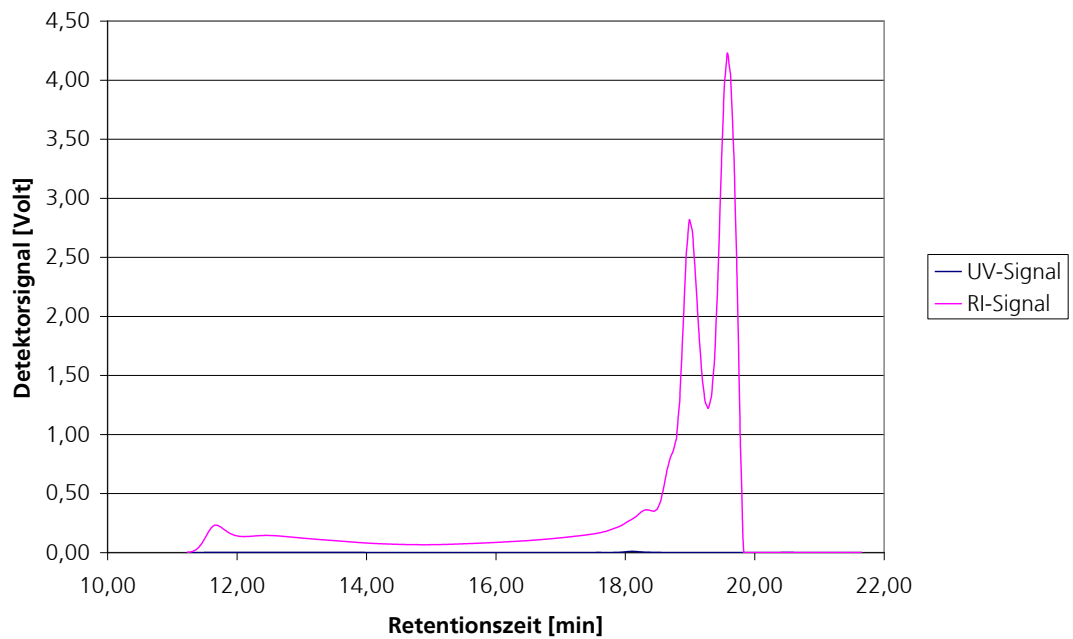
Formaldehydgehalt: 24,4%

Molverhältnis: 1 : 0,9

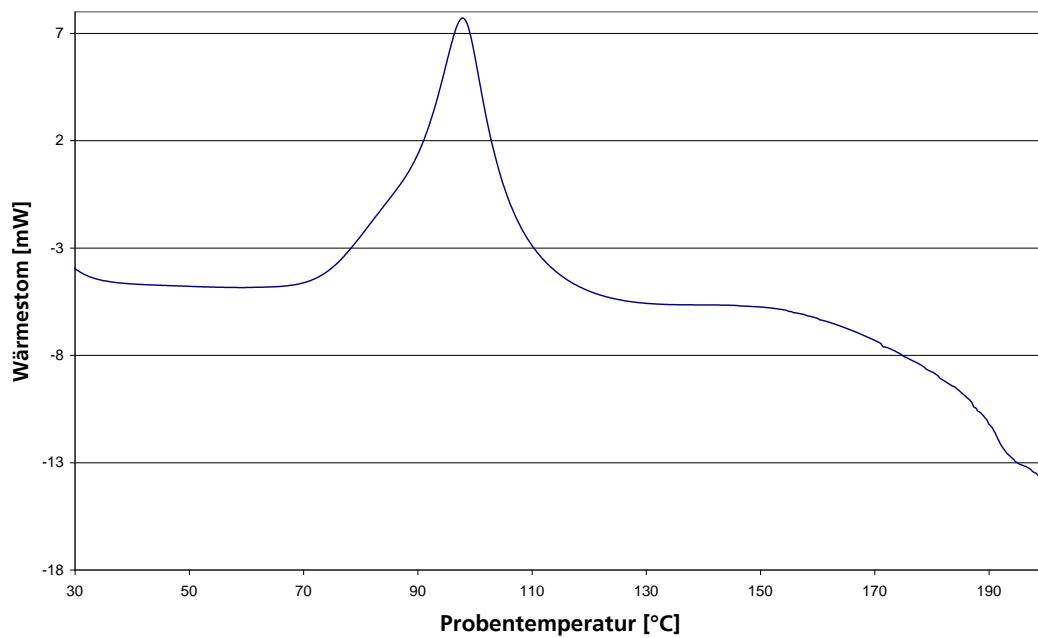
Gelzeit: 72 s

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Dynea B



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: PF+U**Probe: Dynea H****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Molverhältnis F/P: 2,65

Phenolgehalt: 19,5%

Formaldehydgehalt: 16,5%

Harnstoffgehalt: 28,1%

Alkaligehalt: 5,6%

Viskosität: 600mPas

Analysen:

pH-Wert: 12,45

Viskosität: 331PaS

Feststoffgehalt: 58,97%

Alkaligehalt: 4,60

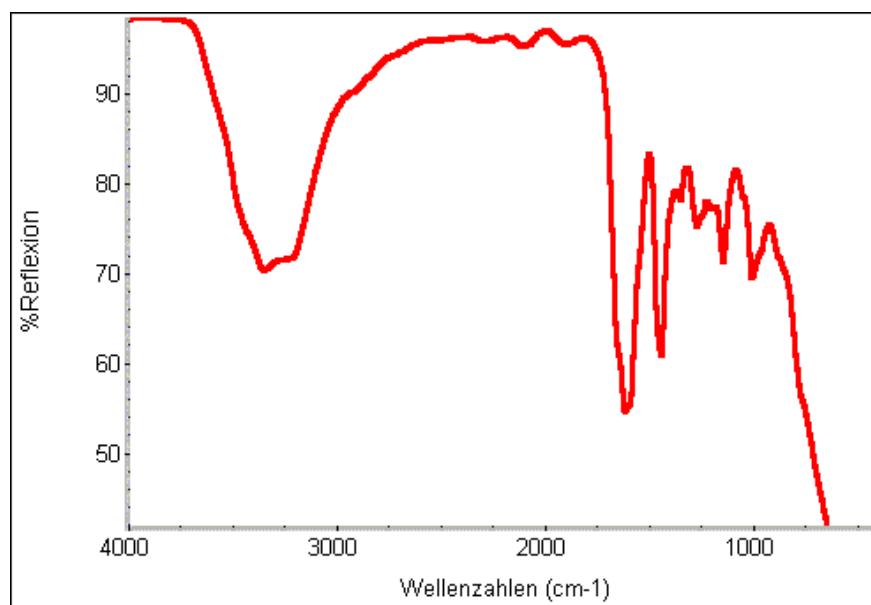
Stickstoffgehalt: 12,59%

Harnstoff-Gehalt: 26,99%

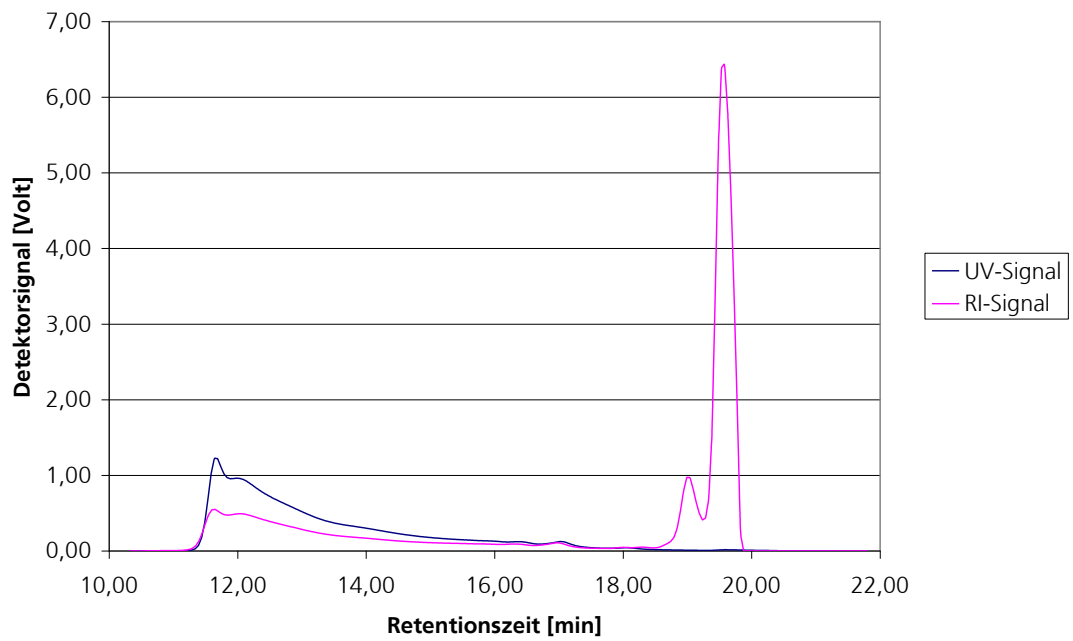
Freier Formaldehydgehalt: 2,3: %

Molverhältnis: 1 : 2,65

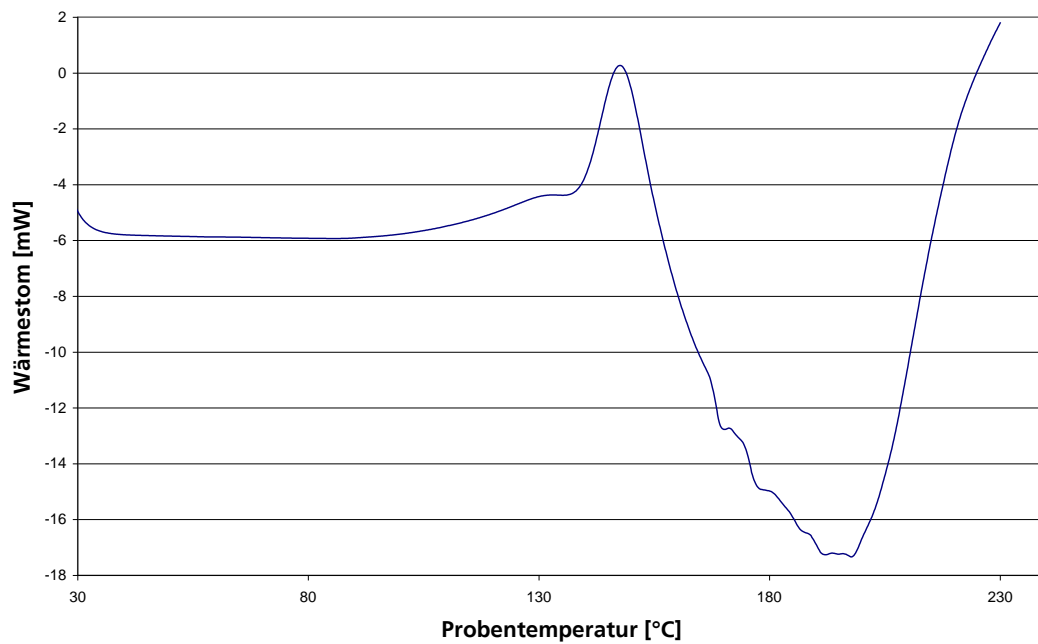
Gelzeit: 3,8 min

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Dynea H



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: PF+U**Probe: Dynea K****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Molverhältnis F/P:2,09

Phenolgehalt: 22,7%

Formaldehydgehalt: 15,1%

Harnstoffgehalt: 2,3%

Alkaligehalt: 1,3%

Viskosität: 100mPas

Analysen:

pH-Wert: 9,58

Viskosität: -

Feststoffgehalt: 35,99%

Alkaligehalt: 1,26%

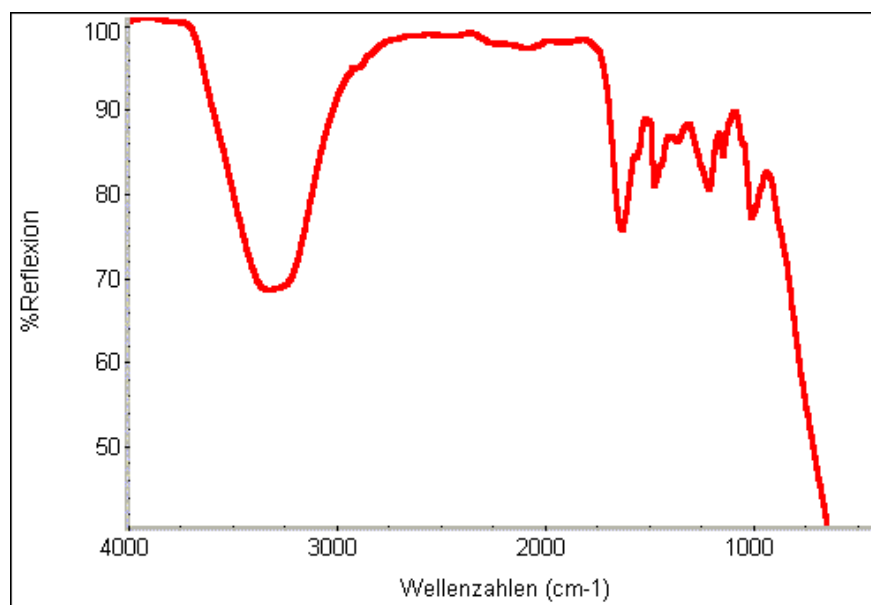
Stickstoffgehalt: 0,83%

Harnstoff-Gehalt: 1,78%

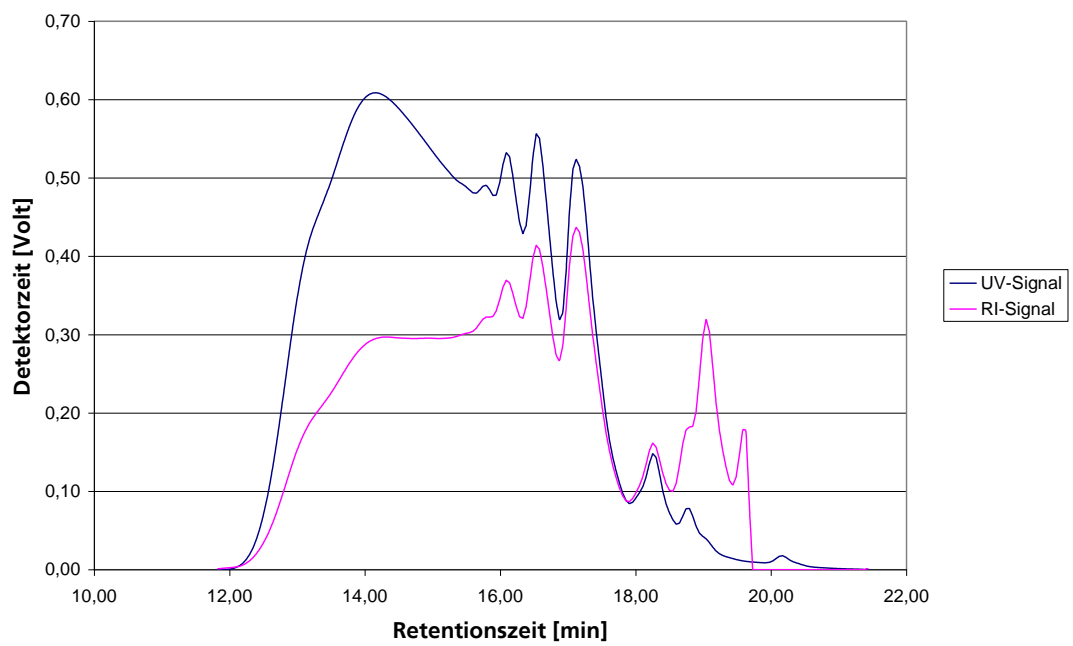
Formaldehydgehalt: -

Molverhältnis: 1 :2,08

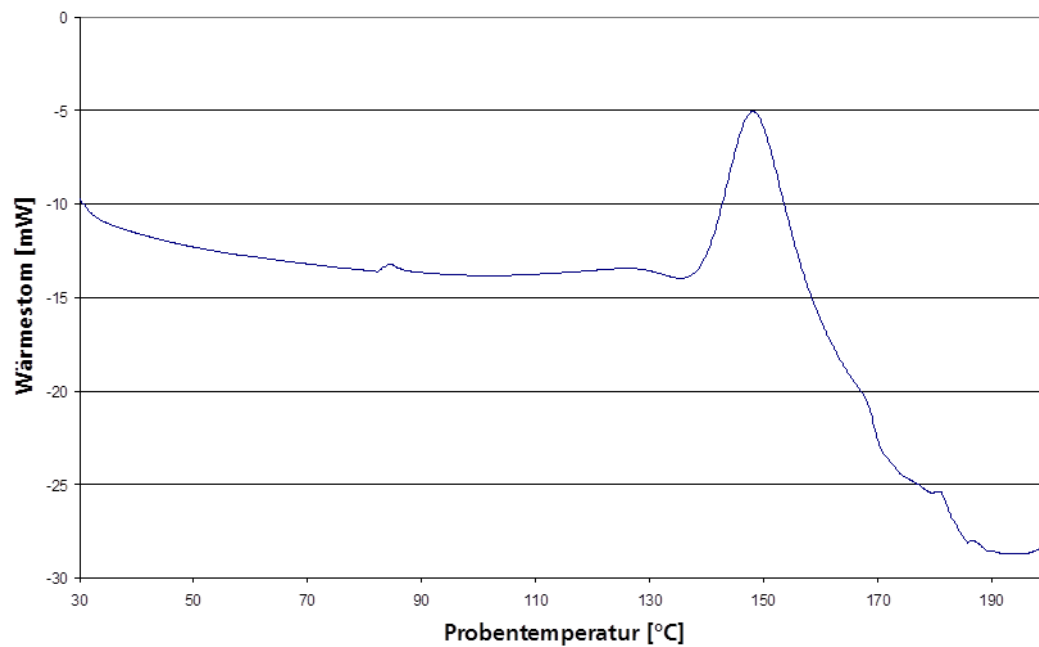
Gelzeit: -

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Dynea K



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: PF+U**Probe: Bakelite HW 2500****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Feststoffgehalt: 59%

Viskosität: 600mPas

Gelierzzeit: 14min

Alkaligehalt: 5,0%

Analysen:

pH-Wert: 12,19

Viskosität: -

Feststoffgehalt: 58,04%

Alkaligehalt: 4,86%

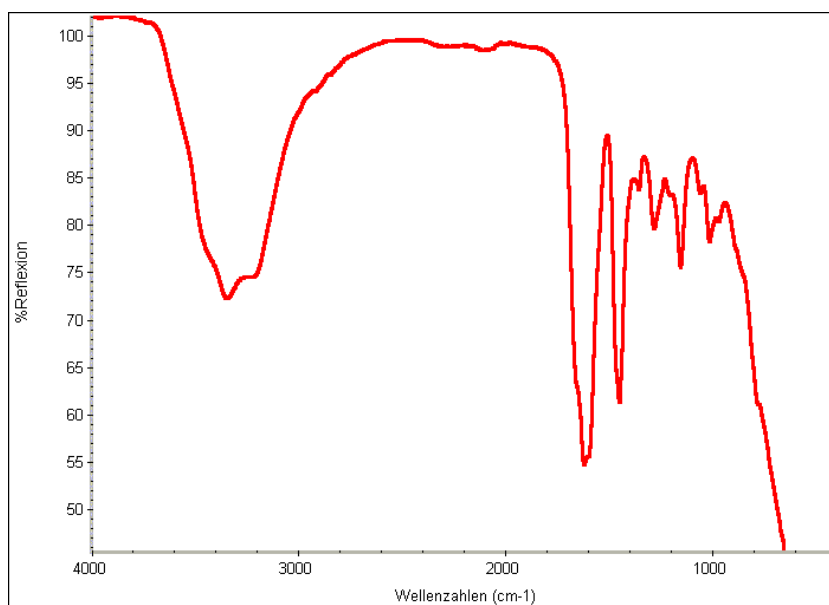
Stickstoffgehalt: 11,43%

Harnstoff-Gehalt: 24,51%

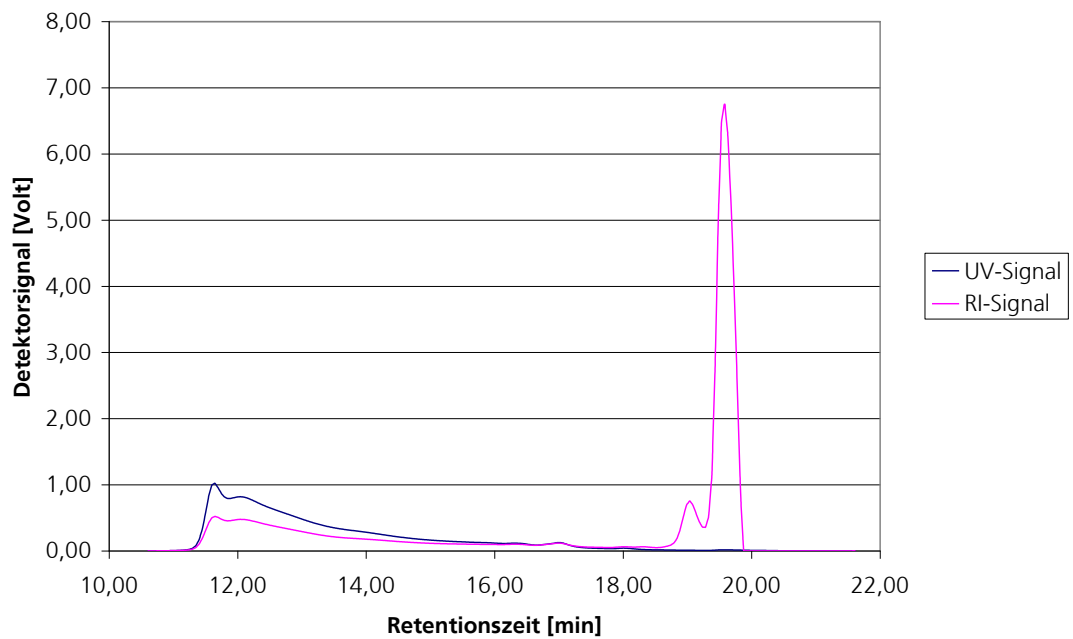
Freier Formaldehydgehalt: 1,5%

Molverhältnis: -

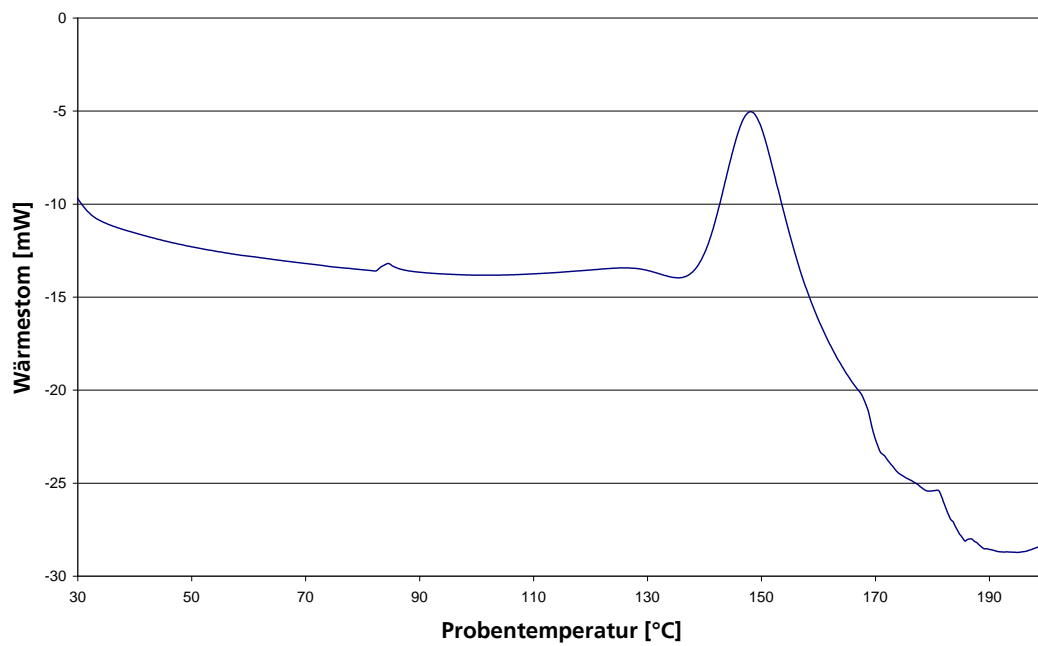
Gelzeit: -

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Bakelite HW 2500



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: PF+U**Probe: HW 2506****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Feststoffgehalt: 46%

Viskosität: 300 min

Gelierzzeit: 15min

Alkaligehalt: 3,7%

Analysen:

pH-Wert: 12,34

Viskosität: -

Feststoffgehalt: 45,24%

Alkaligehalt: 3,40%

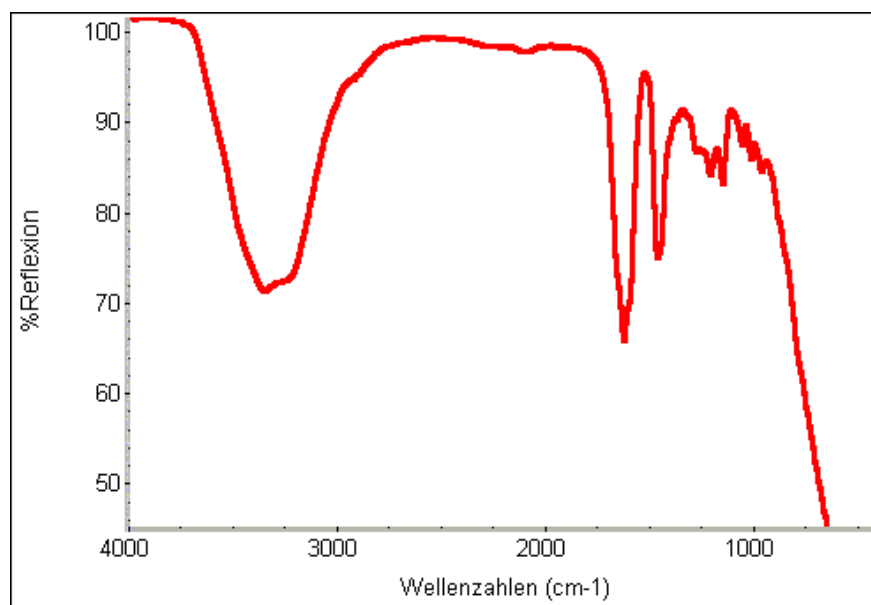
Stickstoffgehalt: 5,08%

Harnstoff-Gehalt: 10,90%

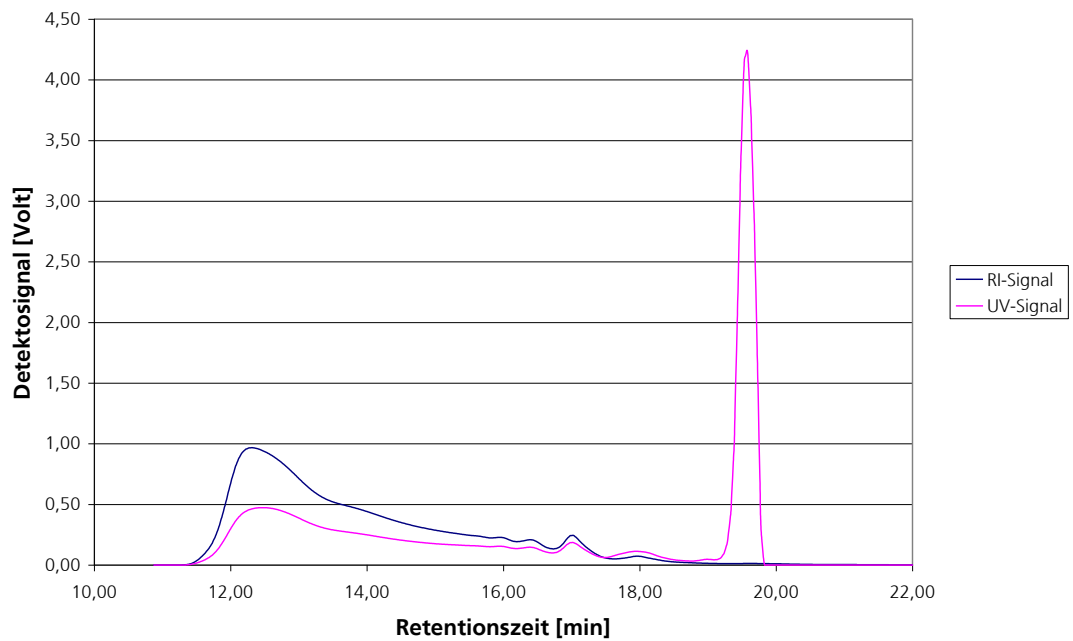
Formaldehydgehalt: 0,3%

Molverhältnis: -

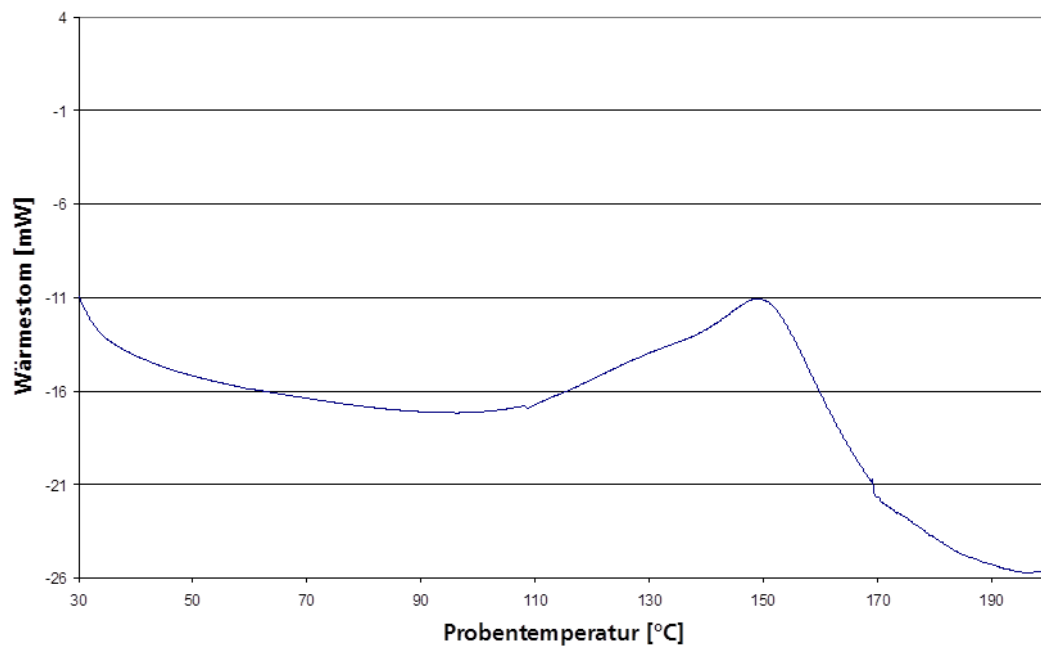
Gelzeit: -

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): HW 2506



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: PF**Probe: Dynea I****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Molverhältnis F/P: 2,43

Phenolgehalt: 23,9%

Formaldehydgehalt: 18,5%

Harnstoffgehalt: 0,0%

Alkaligehalt: 7,9%

Viskosität: 200mPas

Analysen:

pH-Wert: 12,35

Viskosität: -

Feststoffgehalt: 43,99%

Alkaligehalt: 6,58%

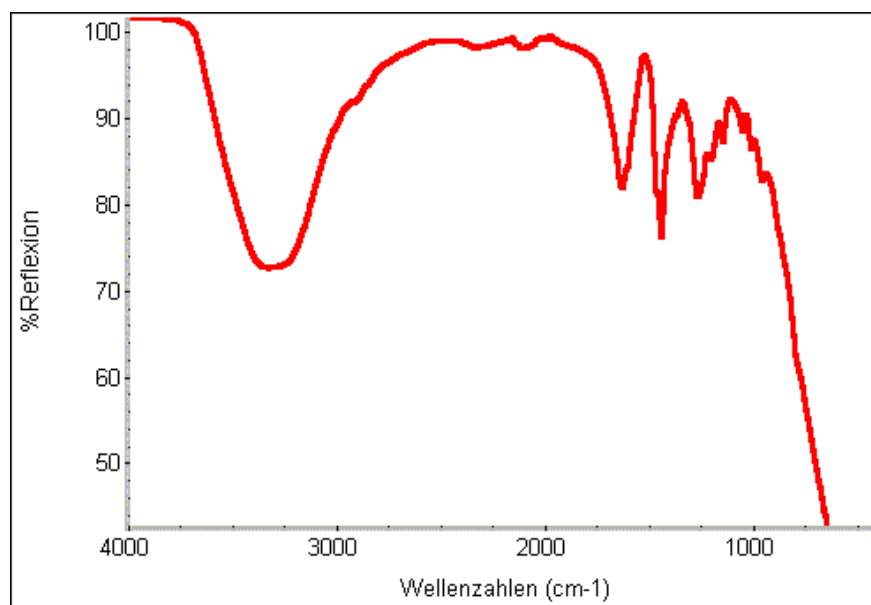
Stickstoffgehalt: -

Harnstoff-Gehalt: -

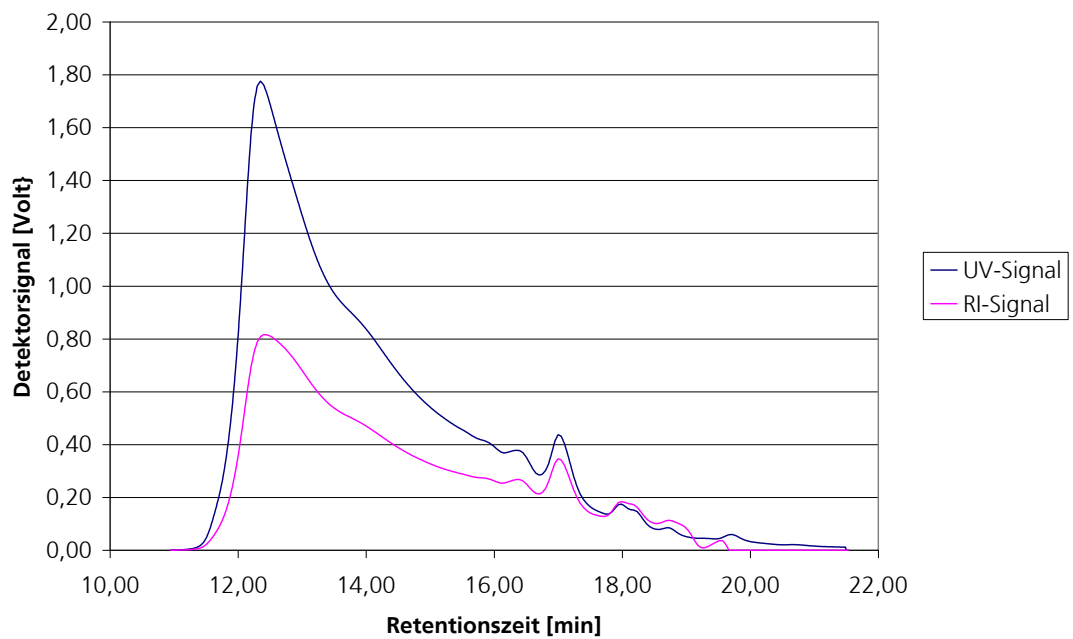
Formaldehydgehalt: 0,2%

Molverhältnis: 1 : 2,42

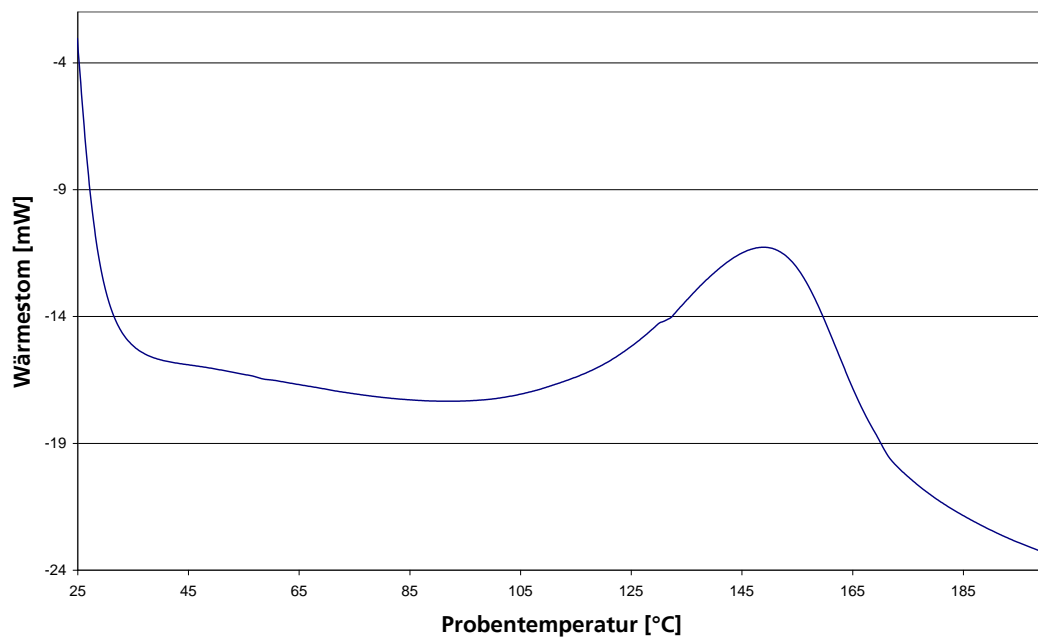
Gelzeit: -

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): Dynea I



Härtungsverlauf (DSC):



Klebstoffsystem: PF**Probe: Bakelite HW1279****Eigenschaften des Klebstoffs:**

Feststoffgehalt: 48%

Viskosität: 800mPas

Gelierzzeit: 32min

Alkaligehalt: 8,3%

Analysen:

pH-Wert: 13,11

Viskosität: 487 mPas

Feststoffgehalt: 47,29%

Alkaligehalt: 8,68%

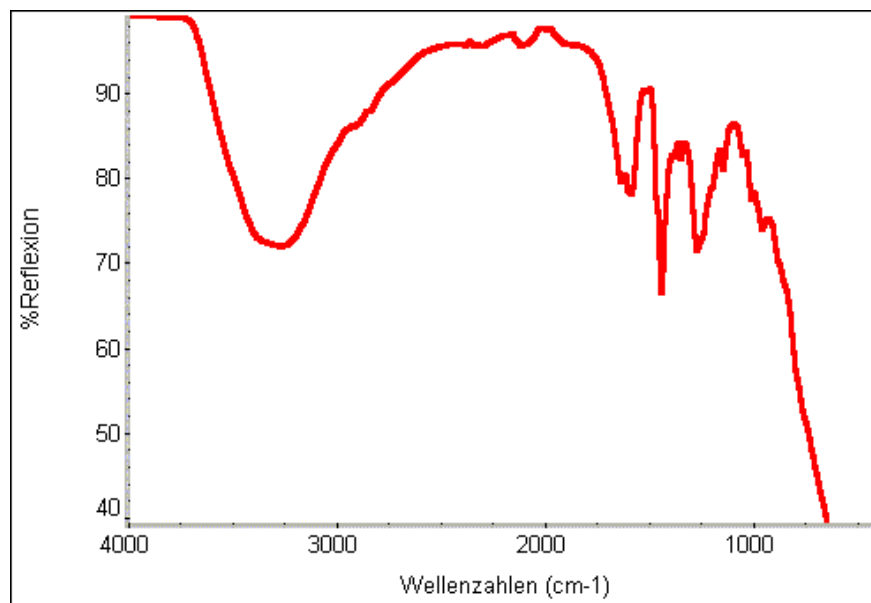
Stickstoffgehalt: -

Harnstoff-Gehalt: -

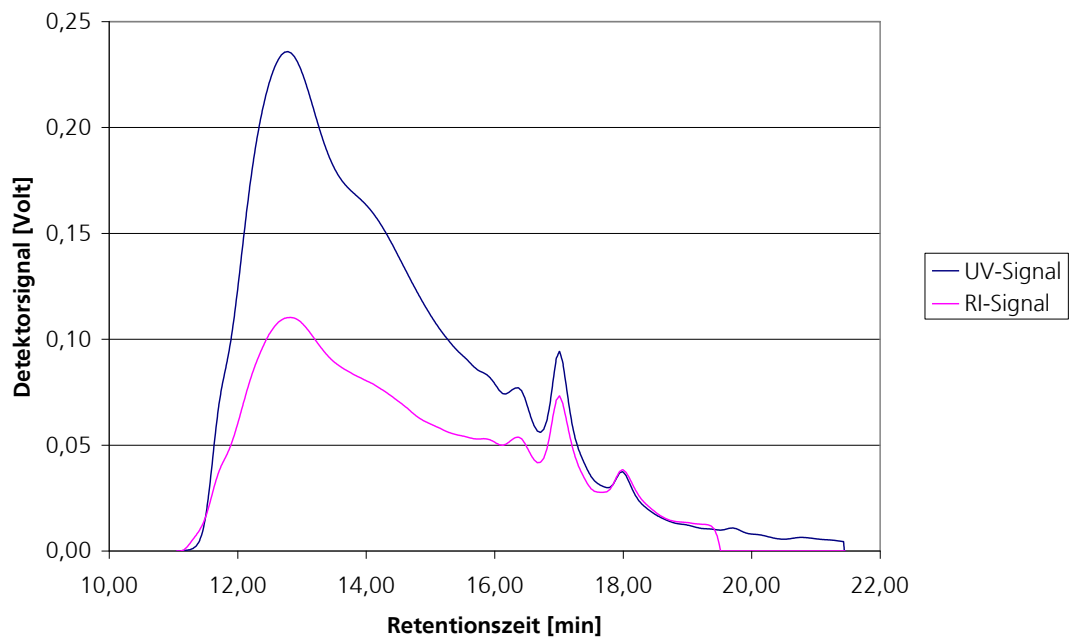
Freier Formaldehydgehalt: 0,1%

Molverhältnis: -

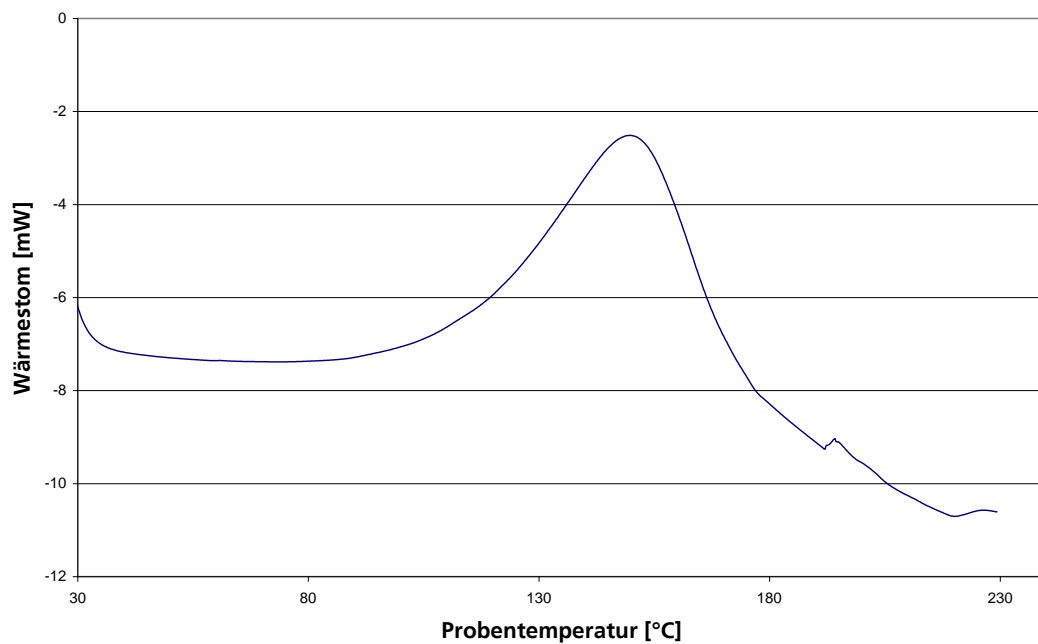
Gelzeit: 1,22 min

IR-Spektrum:

Molekulargewichtsverteilung (GPC): HW1279



Härtungsverlauf (DSC):



Anhang B: Protokoll zur Herstellung von Holzwerkstoffen

Plattennummer:		24178 + 24179	
Plattentyp:		Spanplatte	einschichtig
Vorgaben Rohstoff			
Typ:		Standardspan Fi	
Spanfeuchte:		2	%
Vorgaben Platte			
Breite:		360	mm
Länge:		360	mm
Dicke:		13	mm
Volumen:		0.00168	m ³
Dichte atro:		623.85	kg/m ³
Dichte feucht:		680.00	kg/m ³
Ausgleichsfeuchte:		9.0	%
Spanfeuchte bei Ausgleichsfeuchte:		9.7	%
Vorgaben Klebstoff			
Typ:		PUF	
Bezeichnung:			
Feststoffgehalt im Klebstoff		50	%
Feststoff Klebstoff bezogen auf atro		8	%
Partikel:			
Vorgaben Additive		Angaben	
		Rechnung bezogen auf atro Partikel	
Typ:		Härter	Hydro.
Bezeichnung:			
Feststoffgehalt im Additiv:		100	100
Feststoff Additiv bezogen auf atro Partikel:		0	0
Feststoff bezogen auf Feststoff Klebstoff:		0	0
Feststoff bezogen auf flüssigen Klebstoff:		0	0
Flüssig bezogen auf flüssigen Klebstoff:		0	0
Gesamtmasse Feststoff Additive:		0.0	g
Gesamtmasse Flüssig Additive:		0.0	g
Gesamtmasse Wasser Additive:		0.0	g

Fehler! Verwenden Sie die Registerkarte 'Start', um Überschrift_ keine Gliede. dem Text zuzuweisen, der hier angezeigt werden soll.

Plattennummer 2478						
Massenberechnung ohne Mischzuschläge						
Plattenmasse bei Ausgleichsfeuchte:	1145.7	g				
Plattenmasse atro:	1051.1	g				
Partikelmasse der Platte:	973.21	g	Masse Feststoff	Wasser- masse	Masse mit Wasser	
Klebstoffmasse:	77.86	g				
Härtermasse:	0.00	g				
Hydrophobierung:	0.00	g				
Summe der Vliesmasse unter Berücksichtigung der berechneten Istfeuchte:	1051.1	g				
Usatzwasser unter Berücksichtigung der Sollfeuchte Vlies:	7.4	g				
Vliesmasse:						1155.7
Misch- und Streumassen mit Mischzuschlägen						
Sollfeuchte Vlies	Rechnung	10	%			
Istfeuchte Vlies	Rechnung	9.3	%			
Istfeuchte Vlies	Messung	7.4	%			
Mischzuschlag		0.2				
Mischmenge Partikel:	1167.85	g	Masse Feststoff	Wasser- masse	Masse mit Wasser	
Mischmenge Klebstoff:	93.43	g				
Mischmenge Härter:	0.00	g				
Mischmenge Hydrophobierung:	0.00	g				
Mischmenge Zusatzwasser unetr Berücksichtigung der Sollfeuchte Vlies:						Verzicht auf H ₂ O
Summe der Mischmassen mit der Sollfeuchte Vlies:	1261.3	g				
Summe Leimflotte (flüssig Leim + Flüssig Additive)						195.7
Streumasse = Vliesmasse mit Sollfeuchte						1155.7
Streumasse mit Istfeuchte aus der Messung						1,128